ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

6. BAND, HEFT 2

MIT 12 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Haruo Ootuka, Hochverdünnte Natriumflammen. $Na + Br_2$, $Na + HgBr_2$. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 10. 29.)

P. Gross, Über den Aussalzeffekt an Dichloräthanen und -propanen. (Eingegangen am 13. 7. 29.)

Gunnar Hägg, Eigenschaften binärer Phasen von Übergangselementen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff. (Eingegangen am 28. 10. 29.)

H. Beutler und *E. Rabinowitsch*, Zum Nachweis der Energieanreicherung in Elementarprozessen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 29.)

A. Kowalsky, *A. Sagulin* und *N. Semenoff*, Entzündungsgrenze des Gemisches $2H_2 + O_2$ und $2CO + O_2$. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 29.)

K. L. Wolf, *G. Briegleb* und *H. A. Stuart*, Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülstruktur. (Eingegangen am 30. 10. 29.)

H. Ley und *B. Arends*, Die Ultraviolettabsorption des Hydroxylions. (Mit 3 Figuren im Text.) Vorläufige Mitteilung. (Eingegangen am 5. 11. 29.)

G. Scheibe und *E. Lederle*, Quantitative Beziehungen zwischen Dipoleigenschaften und der Verschiebung von Absorptionsbanden homöopolarer Moleküle in Lösungen. Vorläufige Mitteilung. (Eingegangen am 12. 11. 29.)

Hans Bode, Über die Lichtbrechung der Alkalihydride. (Eingegangen am 14. 11. 29.)

Calorimetrische Bestimmung des Energieunterschiedes der beiden Wasserstoffmodifikationen.

Von

Günther v. Elbe und **Franz Simon.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 29.)

Messung der Umwandlungswärme bei Einstellung des Gleichgewichts in Gemischen von Para- und Orthowasserstoff bei 20° und 78° abs.

Bekanntlich hat die neue Quantenmechanik zu der Aussage geführt, dass es zwei Arten von Wasserstoffmolekülen gibt. Optische Untersuchungen bestätigten dies; ferner konnte DENNISON[1]) unter der Annahme, dass unter normalen Bedingungen eine Interkombination zwischen beiden Molekülsorten nur sehr langsam vor sich geht, den Rotationsabfall der spezifischen Wärme erklären. Kürzlich ist es nun BONHOEFFER und HARTECK[2]) und EUCKEN und HILLER[3]) gelungen, die Einstellung des Gleichgewichts durch Druck bzw. durch Katalysatoren zu erzwingen und an einigen Eigenschaften messend zu verfolgen.

Wir waren vor Veröffentlichung dieser Arbeiten mit ganz ähnlichen Versuchen wie EUCKEN beschäftigt, die wir nun als überholt abgebrochen haben. Dagegen erschien es uns nicht überflüssig, zur weiteren Kontrolle die Umwandlungswärme direkt calorimetrisch zu bestimmen, besonders, da sich dies mit einfachen Mitteln durchführen lässt.

Theoretisch lässt sich über die Umwandlungswärme folgendes aussagen: Beide Modifikationen unterscheiden sich in den Rotationszuständen ihrer Moleküle; der Orthomodifikation gehören die Moleküle mit ungeradzahliger Laufzahl des Rotationsquants an, der Paramodifikation die Moleküle mit geradzahliger Laufzahl. Unter Benutzung bandenspektroskopischer Daten lässt sich die statistische Verteilung der einzelnen Energiestufen für jede Temperatur berechnen und daraus weiter die gesamte Rotationsenergie von 1 Mol Wasserstoff

---

[1]) DENNISON, Proc. Royal Soc. London A **115**, 483. 1927. [2]) BONHOEFFER und HARTECK, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1929; Z. physikal. Chem. (B) **4**, 113. 1929. [3]) EUCKEN und HILLER, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 142. 1929.

sowohl für den Fall, dass im ganzen Temperaturgebiet ein konstantes Mengenverhältnis der Modifikationen erhalten bleibt, wie für den Fall, dass die beiden Termsysteme interkombinieren. In Fig. 1 zeigt nun Kurve *a* den Temperaturverlauf der Rotationsenergie für 1 Mol Orthowasserstoff, Kurve *b* das gleiche für 1 Mol Parawasserstoff; Kurve *c* gilt für ein Gemisch von $^1/_4$ Mol Para- und $^3/_4$ Mol Orthowasserstoff, und Kurve *d* endlich für das (temperaturveränderliche) Gleichgewichtsgemisch[1]). Das Mengenverhältnis 1:3 der Para- zur Orthomodifikation liegt im normalen Wasserstoff vor und entspricht praktisch dem Gleichgewicht oberhalb 200° abs.

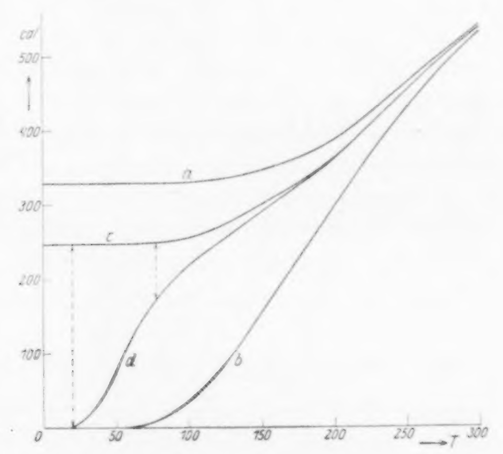


Fig. 1. Rotationsenergie der Wasserstoffmodifikationen. *a* Orthowasserstoff, *b* Parawasserstoff, *c* Normalwasserstoff, *d* Gleichgewichtsgemisch.

Die Umwandlungswärme beim Übergang von 1 Mol Ortho- in Parawasserstoff erhält man nun bei jeder Temperatur durch Bildung der Differenz zwischen den Energiewerten der Kurven *a* und *b*. Diese Wärmetönung ist aber direkt nicht messbar, da reiner Orthowasserstoff nicht bekannt ist und da ferner die Umwandlung nur bis zum Gleichgewicht führt, das allerdings von $T = 20°$ an abwärts vollständig auf seiten der Paramodifikation liegt. Messbar ist jedoch die beim Übergang von normalem Wasserstoff ins Gleichgewicht frei werdende Wärmemenge, also die Differenz zwischen Kurve *c* und *d*. Diese Messung wurde in der vorliegenden Arbeit für die Temperaturen 77·5°

[1]) Die Unterlagen für die Berechnung wurden der Arbeit von BEUTLER (Z. Physik 50, 581. 1928) entnommen.

und 20·4° (die Siedetemperaturen des Stickstoffs und Wasserstoffs) durchgeführt[1]).

Unseren Messungen lag folgende Überlegung zugrunde: Nach Bonhoeffer und Harteck stellt sich das Gleichgewicht zwischen beiden Wasserstoffmodifikationen bei tiefen Temperaturen in wenigen Minuten ein, wenn man das Gas mit Adsorptionskohle in Berührung bringt. Lässt man Wasserstoff von tiefgekühlter Adsorptionskohle adsorbieren, so wird infolgedessen neben der Adsorptionswärme auch die Umwandlungswärme frei. Entfernt man jetzt den umgewandelten Wasserstoff wieder von der Kohle, so wird die Adsorptionswärme wieder gebunden. Beide Wärmetönungen sind leicht messbar, ihre Differenz ergibt die gesuchte Umwandlungswärme.

Wie man aus der Fig. 1 ablesen kann, beträgt die bei den genannten Temperaturen zu erwartende Wärmemenge 78 und 247 cal. Im Gleichgewicht steht die Para- zur Orthomodifikation im Mengenverhältnis 49:51 bei Stickstofftemperatur und praktisch 1:0 bei Wasserstofftemperatur. Die Kleinheit der Wärmemengen und der Umstand, dass die Adsorptionswärme verhältnismässig gross, bei Stickstofftemperatur sogar eine Zehnerpotenz grösser ist, stellt an die Genauigkeit der nach dem geschilderten Prinzip angestellten Messungen grosse Ansprüche. Wir benutzten daher ein isotherm arbeitendes Verdampfungscalorimeter folgender Ausführung:

Ein Gefäss mit Adsorptionskohle befindet sich in einem zweiten, das mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Wasserstoff (Thermostatenflüssigkeit) gefüllt ist. Dieses System hängt, durch ein Vakuum thermisch isoliert, in einem Mantel, der eine nur sehr wenig höhere Temperatur besitzt als das Calorimeter. Bringt man nun Wasserstoff mit der Adsorptionskohle in Berührung und hält den Druck über der Thermostatenflüssigkeit konstant, dann wird bei konstanter Temperatur die auftretende Wärme zur Verdampfung der Thermostatenflüssigkeit verbraucht und man kann aus der Menge des entwickelten Dampfes mit Hilfe der bekannten Verdampfungswärme leicht die Wärmetönung messen. Bei der Entfernung des adsorbierten Gases bekommt man eine negative Wärmetönung, die durch elektrisch zugeführte Energie kompensiert wird. Ein Überschuss an Heizenergie

[1]) Die für diese Versuche benötigte Menge von 6 Liter flüssigen Wasserstoff wurde uns vom Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung gestellt, wofür wir seinem Leiter, Herrn Oberregierungsrat Dr. Meissner, unseren besten Dank aussprechen.

braucht nicht vermieden zu werden, da die durch ihn bewirkte Verdampfung gleichfalls gemessen werden kann. Die Differenz zwischen der bei der Beladung auftretenden positiven und der bei der Entladung auftretenden negativen Wärme ergibt die gesuchte Umwandlungswärme.

Beschreibung der Apparatur.

Das ringförmige Kupfergefäss *A* (Fig. 2) enthält etwa 1 g Adsorptionskohle und ist in dem Kupfergefäss *K* von etwa 10 cm³ Inhalt eingeschlossen, in dem sich die Thermostatenflüssigkeit, entweder Stickstoff oder Wasserstoff, befindet. Der Vakuummantel *M* dient der

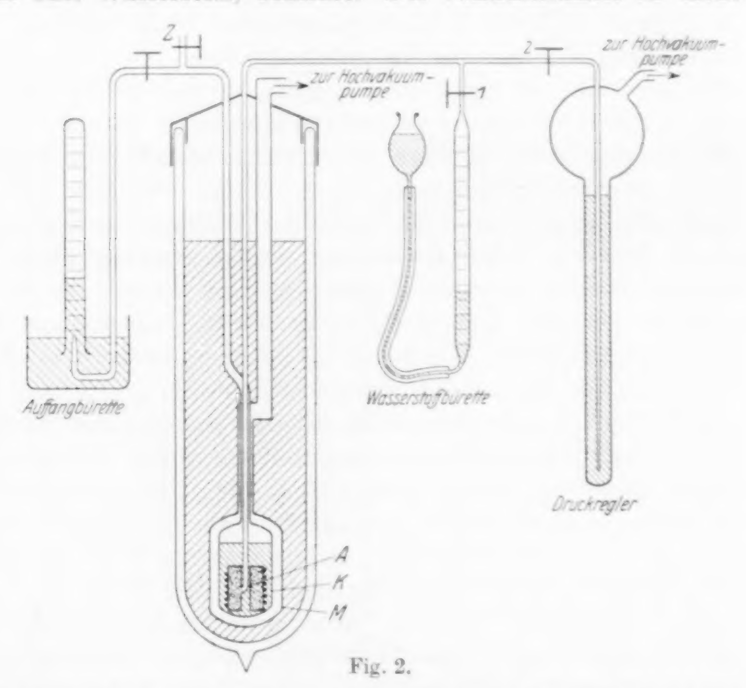


Fig. 2.

thermischen Isolierung. Um *A* ist eine Heizspirale aus Konstantandraht von etwa 200 Ohm gewickelt. Die Kohle wurde durch Erhitzen im Vakuum entgast. Zu dem Gefäss *A* führt ein dünnes Rohr, das (in der Figur nicht gezeichnet) zur Vorkühlung des eintretenden Normalwasserstoffs zu einer in das äussere Bad eintauchenden Spirale gewunden ist.

Es bestand nun die Aufgabe, die Kohle in *A* mit einer bestimmten Menge Wasserstoff zu beladen und nachher dieselbe Menge wieder

von der Kohle zu entfernen. Dabei kann man naturgemäss nicht von einer vollkommen gasfreien Kohle ausgehen, weil die ersten Mengen zu fest anhaften. Vielmehr wurde die Kohle schon auf einen bestimmten niedrigen Sättigungsdruck vorbeladen, dann die abgemessene Wasserstoffmenge hinzugefügt, wobei sich ein wesentlich höherer Sättigungsdruck einstellte, und nachher die Kohle wieder genau auf den Vorbeladungsdruck entladen, wobei also, konstante Adsorptionsbedingungen vorausgesetzt, die abgemessene Menge Wasserstoff von der Kohle wieder entfernt wurde. Der Vorbeladungsdruck wurde nach Bestimmung der Adsorptionskurve geeignet gewählt, etwa 10 cm *Hg*.

Der Wasserstoff (etwa 100 bis 150 cm^3) konnte, wie in Fig. 2 schematisch angedeutet ist, aus einer Bürette nach Öffnen des Hahnes 1 durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaugefässes eingefüllt werden. Das Absaugen des Wasserstoffs bis auf einen genau reproduzierbaren Druck gelang durch Anwendung eines automatischen Druckreglers. Er besteht aus einem bis zur entsprechenden Tiefe in Bromnaphthalin eintauchenden Rohr, das durch den Hahn 2 mit dem Gefäss *A* in Verbindung steht, während über dem Bromnaphthalin mit Hilfe einer Hochvakuumpumpe dauernd der Druck Null aufrecht erhalten wird. Nach Öffnen des Hahnes 2 stellt sich also in *A* genau der Druck der Bromnaphthalinsäule ein.

Die bei der Beladung entstehende Wärme bringt nun einen Teil der Thermostatenflüssigkeit in *K* zur Verdampfung; damit das entwickelte Gas in die Messröhre gelangt, muss die Temperatur des Bades einige Zehntel Grad über der betreffenden Siedetemperatur liegen. Beim Stickstoff war das stets erfüllt durch den geringen Sauerstoffgehalt des käuflichen Stickstoffs, beim Wasserstoff wurde es durch einen konstanten geringen Überdruck in dem Dewar-Gefäss erreicht. Die Badtemperatur wurde durch ein Dampfdruckthermometer beobachtet, das ebenso wie das Gefäss *K* durch Überdruck verflüssigten sehr reinen Stickstoff oder Wasserstoff enthielt.

Die Messungen gestalteten sich so: Nach Einstellung des Vorbeladungsdruckes in *A* und Einfüllung des Kondensats in *K* und Evakuation von *M* wurde zunächst der vorhandene kleine Gang beobachtet, der von der kleinen Temperaturdifferenz zwischen äusserem Bad und *K* herrührte und infolge der Verdampfung des Kondensats eine Zunahme des Gasvolumens in der Messröhre von wenigen Zehntel Kubikzentimeter in der Minute bewirkte. Darauf wurde durch den Hahn 1 aus der mit *Hg* abgesperrten Bürette durch Heben des Niveau-

gefässes eine abgemessene Menge reinen Elektrolytwasserstoffs nach A hinübergedrückt. Der auftretende Wärmeeffekt veranlasste eine lebhafte, allmählich abnehmende Verdampfung des Kondensats, die sich an der Zunahme des Gasvolumens in der Messröhre bis zum Eintreten des normalen Ganges beobachten liess. Aus dem in der Messröhre aufgefangenen Gasvolumen liess sich dann nach Berücksichtigung der Gangkorrektion usw. mit Hilfe der Verdampfungswärme (1336 cal für 1 Mol N_2 und 216 cal für 1 Mol H_2) der Wärmeeffekt berechnen.

Die Menge des vor und hinter Hahn 1 in den Zuleitungsröhren verbliebenen nicht nach A gelangenden H_2 wurde durch Messung des sich einstellenden Sättigungsdruckes bestimmt; Rauminhalt und Temperatur der Zuleitungsrohre waren bekannt; bei flüssigem Wasserstoff als Badflüssigkeit wurde die Abweichung vom idealen Zustand in den gekühlten Teilen berücksichtigt.

Nach abgeschlossener Messung der Beladungswärme und der Beladungsmenge wurde die Kohle durch Öffnen des Hahnes 2 entladen. Die dabei eintretende Abkühlung verursachte ein starkes Sinken des Dampfdruckes in K, was sich durch Hochsteigen der Sperrflüssigkeit der Messröhre in dem Ableitungsrohr bemerkbar machte. Die Abkühlung wurde kompensiert durch Heizen der um A gewickelten Spirale mit einem bekannten Strom während einer gemessenen Zeit, wobei infolge Überheizung stets ein Teil des Kondensats verdampfte und in der Messröhre aufgefangen wurde. Die Entladung wurde fortgeführt, bis jedes Hochsteigen von Blasen in dem Bromnaphthalinrohr aufgehört hatte und die Kondensatverdampfung in den normalen Gang übergegangen war.

Das Verfahren erwies sich auch bei Stickstofftemperatur als ausreichend genau, was hauptsächlich in der Kleinheit der Verdampfungswärme des Kondensats, also der Entwicklung grosser Gasmengen, begründet war. Das Aussenbad musste etwas wärmer sein als die Thermostatenflüssigkeit, um eine Kondensation des entwickelten Dampfes zu verhindern; der dadurch verursachte Gang war aber so klein, dass er nur eine geringfügige Korrektion in die Rechnung brachte. Infolge der etwas höheren Badtemperatur wurde durch den eintretenden Wasserstoff eine kleine Wärmemenge in das Calorimeter transportiert, die als unbedeutende Korrektur aber leicht zu berücksichtigen war.

Dass der Apparat einwandfrei arbeitete, also besonders, dass die entwickelte Wärme vollständig in Verdampfung umgesetzt wurde, liess sich durch Kontrollversuche nachweisen, bei denen durch die Heiz-

spirale Strom geleitet wurde und die auftretende Wärme einerseits aus den elektrischen Daten, andererseits aus der Dampfmenge berechnet wurde. Diese Versuche zeigten die erwartete Übereinstimmung.

Eine Beobachtung der Geschwindigkeit der Umwandlung am Kohlekontakt gelang nicht, da die Adsorption, wie sich an der langsamen Einstellung des endgültigen Sättigungsdruckes erkennen liess, ebenfalls einige Zeit beanspruchte, beide Effekte also überlagert waren. Immerhin liess sich beobachten, dass bei Stickstofftemperatur die gesamte Beladungswärme in 4 bis 6 Minuten entwickelt war, während bei Wasserstofftemperatur dazu 25 bis 30 Minuten benötigt wurden.

Ergebnisse.

Die Messergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Molzahl des Wasserstoffs, der im Gefäss A mit der Kohle in Berührung gebracht wurde, Spalte 2 die aus der Kondensatverdampfung berechnete Wärmemenge, die bei der Füllung des Gefässes A

$T = 77 \cdot 5°$ abs.

1	2	3	4	5	6	7
Adsorbierte H_2-Menge in Millimol	Wärmetönung bei Beladung cal	Heizenergie cal	Überkompensierte Heizenergie cal	2. + 4. — 3. cal	Umwandlungswärme korr. cal	Umwandlungswärme pro Mol H_2
5·97	7·65 ± 0·08	8·58 ± 0·06	1·21 ± 0·05	0·30 ± 0·19	0·30	50 ± 32
5·92	6·94 ± 0·08	9·10 ± 0·06	2·61 ± 0·07	0·46 ± 0·21	0·46	78 ± 36
3·73	4·25 ± 0·02	6·36 ± 0·05	2·36 ± 0·05	0·26 ± 0·12	0·26	70 ± 32
4·47	5·13 ± 0·02	6·78 ± 0·06	2·11 ± 0·05	0·46 ± 0·12	0·46	103 ± 27
3·67	4·59 ± 0·03	7·28 ± 0·05	3·06 ± 0·02	0·37 ± 0·10	0·36	98 ± 27
4·22	4·94 ± 0·03	7·56 ± 0·05	2·84 ± 0·02	0·23 ± 0·10	0·22	52 ± 27
4·11	4·88 ± 0·03	5·03 ± 0·03	0·53 ± 0·02	0·29 ± 0·08	0·28	68 ± 20
					Mittel	**74 cal**

$T = 77 \cdot 5°$ abs.
Wasserstoff vor Beladung durch mit flüssiger Luft gekühlte Kohle geleitet.

1	2	3	4	5	6	7
4·17	4·74 ± 0·02	9·41 ± 0·06	4·73 ± 0·02	0·06 ± 0·10	0·06	14 ± 24
4·14	4·75 ± 0·02	5·14 ± 0·03	0·60 ± 0·02	0·11 ± 0·07	0·11	26 ± 17
3·46	4·43 ± 0·02	9·87 ± 0·07	5·50 ± 0·02	0·06 ± 0·11	0·06	18 ± 32
4·11	4·61 ± 0·02	10·09 ± 0·07	5·48 ± 0·02	0·00 ± 0·11	0·00	0 ± 26
					Mittel	**15 cal**

$T = 20 \cdot 4°$ abs.

1	2	3	4	5	6	7
5·61	2·88 ± 0·02	2·58 ± 0·02	1·06 ± 0·01	1·37 ± 0·05	1·37	245 ± 10
5·55	2·86 ± 0·02	3·31 ± 0·02	1·76 ± 0·01	1·32 ± 0·05	1·32	237 ± 10
					Mittel	**241 cal**

mit der angegebenen Menge Wasserstoff auftrat, also sich aus Adsorptions- und Umwandlungswärme zusammensetzt. In Spalte 3 ist die Energie des Heizstroms, der zur Kompensation der Adsorptionswärme diente, und in Spalte 4 die auf den Überschuss an elektrischer Energie entfallende Kondensatverdampfung angegeben. Spalte 5 enthält die auf die Umwandlung entfallende Wärmemenge ohne Berücksichtigung der etwas höheren Eintrittstemperatur des Wasserstoffs, Spalte 6 die entsprechend korrigierte Wärmemenge und schliesslich Spalte 7 die Umwandlungswärme, bezogen auf 1 Mol Wasserstoff.

Für jede gemessene Wärmemenge ist die Fehlergrenze angegeben, die sich aus der Ungenauigkeit der experimentellen Daten ergibt. Diese Ungenauigkeit beträgt für jede Volumablesung bei der Kondensatverdampfung höchstens $\pm 0{\cdot}1\ \mathrm{cm}^3$; dazu tritt bei der Gangbestimmung infolge der kleinen Schwankungen eine Ungenauigkeit von höchstens $\pm 0{\cdot}2$ bis $0{\cdot}3\ \mathrm{cm}^3$; die Ablesung der elektrischen Messinstrumente ist mindestens auf $\pm 0{\cdot}3$% genau. Die Summierung aller Fehlergrenzen ergibt die maximale Fehlergrenze der Umwandlungswärme (= Beladungswärme + Verdampfung durch Überheizung — Heizwärme); diese Fehlergrenze, bezogen auf die Umwandlungswärme von 1 Mol, ist in Spalte 7 eingetragen; sie schwankt etwas unter den einzelnen Messungen je nach der Grösse der einzelnen Wärmemengen. Bei Stickstofftemperatur ist die Fehlergrenze, auf die Umwandlungswärme bezogen, recht beträchtlich[1]), da diese nur durchschnittlich 6% der Gesamtwärmetönung beträgt, bei Wasserstofftemperatur liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger. Die Molzahlen sind auf mindestens $0{\cdot}5$% genau.

Der grösste Teil der Messungen wurde mit Stickstoff als Thermostatenflüssigkeit, also bei $T = 77{\cdot}5°$, ausgeführt. Bei sieben Messungen wurde das Gefäss A mit normalem Wasserstoff beschickt. Im Mittel ergeben die molaren Umwandlungswärmen in Spalte 7 den Wert 74 cal mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 7 cal, also in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 78 cal.

Einen sicheren Beweis, dass der beobachtete Unterschied zwischen Beladungs- und Entladungswärme von der Umwandlungswärme herrührt und nicht von einem übersehenen sekundären Effekt — etwa der Ungleichheit von adsorbierter und wieder entfernter Gasmenge —

[1]) Durch Ausbildung des Verfahrens in dem Sinne, dass Wasserstoff im kontinuierlichen Strom durch Kohle hindurchgeleitet wird, dürfte sich die Messgenauigkeit erheblich erhöhen lassen.

liefern die folgenden vier Messungen. Bei diesen wurde der Wasserstoff vor seinem Eintritt in das Gefäss *A* über mit flüssiger Luft gekühlte Kohle geleitet. Dabei muss sich ein neues Gleichgewicht der Modifikationen einstellen, das aber von dem bei Stickstofftemperatur noch merklich verschieden ist, da in diesem Bereich das Gleichgewicht sich mit der Temperatur besonders stark ändert. Bringt man also dieses neue Gemisch bei der um etwa 5° bis 8° niedrigeren Siedetemperatur des Stickstoffs mit der Kohle in Berührung, so hat man immer noch eine Umwandlungswärme von 13 bis 17 cal zu erwarten. Die neuen Messungen zeigen nun nicht nur qualitativ eine Verkleinerung des Umwandlungseffektes, sondern bestätigen auch im Mittel mit 15 cal (mittlerer Fehler $\pm$ 6 cal) den theoretischen Wert, wobei natürlich die Schärfe der Übereinstimmung Zufall sein mag.

Beim Wasserstoffsiedepunkt fanden wir für die Umwandlungswärme als Mittel 241 $\pm$ 10 cal in genügender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 247 cal.

Zusammenfassung.

Die bei Gleichgewichtseinstellung in Para- und Orthowasserstoffgemischen auftretende Wärmetönung wurde bestimmt als Differenz der bei Adsorption und Desorption von Wasserstoff an aktiver Kohle auftretenden Wärmemengen.

Die Werte stimmen mit den von der Theorie vorausgesagten überein.

Beim Aufbau der Apparatur und bei den vorbereitenden Messungen unterstützte uns Herr Kürti in dankenswerter Weise. Herrn Steckel danken wir für seine Mitarbeit bei einem grossen Teil der Messungen.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften sind wir für das dem einen von uns gewährte Stipendium verpflichtet.

Berlin, Physikal.-chem. Institut der Universität.

Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden" festen Verbindungen.

Von

W. Jost.

(Eingegangen am 31. 8. 29.)

Der Leitfähigkeitsmechanismus fester Salze wird besprochen. Es zeigt sich, dass bei numerischer Auswertung der Ansätze SMEKALS ausserordentliche Widersprüche auftreten, die dessen Theorie im einzelnen kaum als haltbar erscheinen lassen. Einwände, die von SMEKAL gegen Ansichten des Verfassers geäussert sind, werden als unbegründet nachgewiesen.

A. SMEKAL[1]) hat vor kurzem in dieser Zeitschrift eine Arbeit unter obigem Titel veröffentlicht, in der von mir geäusserte Ansichten angegriffen sind und die auch in mancher anderen Beziehung eine Stellungnahme erfordert. Es soll daher das gesamte Problem der Ionenleitung in festen Körpern etwas eingehender diskutiert werden.

Die von SMEKAL in seiner letzten Arbeit diskutierten „gutleitenden" Salze zerfallen scharf in zwei Gruppen:

1. Die Salze vom Typus des $AgCl$, $AgBr$, β-AgJ usw., deren Leitfähigkeit zwar sehr gross, aber immer noch grössenordnungsmässig kleiner als die bestleitender wässeriger Elektrolyte ist (ausgenommen in unmittelbarer Nähe ihrer Schmelzpunkte); Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist sehr gross.

2. Die Salze vom Typus des α-AgJ, α-CuJ, α-Cu_2S, α-Ag_2S usw.; deren Leitfähigkeit ist extrem gross, ebenso gross oder grösser als die bestleitender wässeriger Elektrolyte; der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist extrem klein.

Bezüglich dieser beiden Arten von gutleitenden Salzen kommt SMEKAL zu folgenden Feststellungen:

1. In β-AgJ, $AgCl$, $AgBr$ usw. findet Gitterionenleitung statt. Damit wird die z. B. von v. HEVESY schon von jeher vertretene Auffassung, dass hier die Leitfähigkeit durch eine reversible Auflockerung des Gitters bedingt ist, und dass „Lockerstellen" keine Rolle spielen, anerkannt. Diese Auffassung war bisher lediglich von SMEKAL[2]) selbst bestritten worden.

---

[1]) A. SMEKAL, Z. physikal. Chem. (B) 5, 60. 1929. [2]) A. SMEKAL, Z. techn. Physik 8, 570. 1927.

Nachdem darauf hingewiesen worden war, dass die von SMEKAL vertretene Auffassung, die Leitfähigkeit würde von Lockerionen bewirkt, zu der Konsequenz führte, dass sich die wanderungsfähigen Ionen mit Lichtgeschwindigkeit[1]) bewegten (wenigstens wenn man mit SMEKAL die im Exponenten der Leitfähigkeitsformel auftretende Grösse als „Ablösearbeit“ deutet), musste sie selbstverständlich aufgegeben werden[2]). Man wird daher ohne Eingehen auf die weitere Argumentation die Deutung als Gitterionenleitung akzeptieren.

2. In α-*AgJ*, α-*CuJ*, α-Ag_2S usw. soll Lockerionenleitung vorliegen. Es findet sich kein zwingendes Argument dafür, dass Lockerionenleitung vorliegt[3]), es wird lediglich versucht zu zeigen, dass die Einwände, die man gegen diese Vorstellung erhoben hat oder erheben könnte, nicht zwingend seien.

Ehe ich näher hierauf eingehe, möchte ich zeigen, zu welchen Schwierigkeiten die Annahme von Lockerionenleitung führen würde.

I. Die Beweglichkeit der Ionen in festen Salzen, speziell α-*AgJ*, nach der SMEKALschen Theorie.

Die Zahl der Lockerionen beträgt etwa 10^{-6} aller Ionen; von diesen wandert im Felde wieder nur ein gewisser Bruchteil, der durch die „Ablösearbeit“ gegeben ist. Da diese beim α-Jodsilber sehr klein ist, so können wir in erster Näherung annehmen, dass sämtliche Lockerionen wandern; anderenfalls würden die zu diskutierenden Schwierigkeiten nur noch grösser werden.

Bei dieser geringen Zahl wanderungsfähiger Ionen errechnet sich für α-*AgJ* die „Beweglichkeit“[4]) der *Ag*-Ionen (die allein wandern)

[1]) Die Ionenbeweglichkeit ergibt sich unter Annahme von Gitterionenleitung zu $\sim 10^3$ cm/sec; soll die Leitung durch Lockerionen bewirkt werden, deren Zahl nur das 10^{-6}fache der der Gitterionen beträgt, so muss die Beweglichkeit $\sim 10^9$ cm/sec betragen, und in einem Feld von 30 Volt/cm würden sich die Ionen bereits mit Lichtgeschwindigkeit bewegen! [2]) A. SMEKAL, Wien. Anz., Nr. 11, Mai 1928. [3]) Als formales Argument dafür findet sich lediglich die Tatsache, dass die *A*-Konstante der Leitfähigkeitsformel grössenordnungsmässig mit der bei „Lockerionenleitern“ auftretenden übereinstimmt. [4]) Unter „Beweglichkeit“ verstehe ich hier, wie üblich, die mittlere Verschiebung der wanderungsfähigen Ionen in 1 Sekunde in Richtung des Feldes bei einer Feldstärke von 1 Volt/cm. Die Einführung dieses Begriffes ist völlig unabhängig von speziellen Vorstellungen über den Platzwechselmechanismus, wird also nicht beeinträchtigt von Überlegungen darüber, ob „eine gedankliche Trennung zwischen Dissoziationsgrad und Beweglichkeit möglich“ sei. Bei Berücksichtigung eines „Dissoziationsgrades“ könnte sich die Beweglichkeit nur noch grösser ergeben und die Schwierigkeiten nur noch erhöhen.

zu $\sim 10^3$ cm/sec im Feld von 1 Volt/cm. Diese Beweglichkeit ist über 10^6fach grösser als die von Ionen in wässeriger Lösung und sogar noch etwas grösser als die von Elektronen in metallischem Silber, dem bestleitenden Metall, sofern man dort pro Silberatom ein Leitungselektron rechnet.

Das ist an sich schon unwahrscheinlich genug.

Um die Schwierigkeit anschaulich zu zeigen, will ich noch folgendes berechnen:

Ich nehme an, die wanderungsfähigen „Lockerionen" wären im Kristall vollkommen frei (um ihnen die höchstmögliche Beweglichkeit zu sichern), und frage, wie gross muss die „freie Weglänge" für die Lockerionen sein, damit sie eine so hohe Zusatzgeschwindigkeit im Feld erhalten, wie sie die Leitfähigkeit erfordert.

Bei 10 Volt/cm wäre diese Geschwindigkeit z. B. schon 10^4 cm/sec. Ein vollkommen freies Ion müsste eine Weglänge von $\sim 10^{-2}$ cm im Feld zurücklegen, um mit dieser mittleren Geschwindigkeit zu fliegen. Ein Ion im Kristall kann also bei so kleinen Feldstärken niemals so hohe Geschwindigkeiten[1]) erreichen, wie sie die SMEKALsche Theorie verlangt.

Diese Schwierigkeiten infolge der extrem hohen Ionenbeweglichkeiten ergeben sich nun nicht nur beim α-AgJ und verwandten Salzen, sondern traten nach der SMEKALschen Theorie bei allen Salzen auf! Überall ergab sich die Beweglichkeit zu etwa 10^3 cm/sec[2]), wenigstens wenn man die im Exponenten der Leitfähigkeitsformel auftretende Grösse als „Ablösearbeit" deutet.

Da diese Deutung auch in der letzten Arbeit SMEKALs noch aufrecht erhalten wird, bleiben die Schwierigkeiten weiter bestehen, werden meines Erachtens auch nicht durch Betrachtungen hinweggeräumt darüber, ob eine „gedankliche Trennung" zwischen Dissoziationsgrad und Beweglichkeit möglich sei.

---

1) Durch Annahme einer hinreichend grossen „freien Weglänge" kann man zudem zwar eine hinreichend grosse, aber keine konstante Beweglichkeit erzielen, so dass also das OHMsche Gesetz nicht gelten würde; denn notwendige Voraussetzung dafür ist, dass die mittlere Zusatzgeschwindigkeit der Ionen im Feld klein ist gegen deren mittlere thermische Geschwindigkeit, was nach SMEKAL schon bei Feldstärken von 1 Volt/cm nicht mehr der Fall ist. 2) Ein Publikationsentwurf meinerseits, in dem ich, wie auf die übrigen, so auch auf diese Schwierigkeiten hinwies, hat Herrn SMEKAL bereits vor Abfassung seiner letzten Arbeit vorgelegen.

Wenn die von SMEKAL vorgeschlagene Hypothese, dass Ionen vom Feld abgelöst würden, einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit bringen soll, so scheint mir dieser Ausweg nicht gangbar zu sein.

Die Feldstärken, die zur Loslösung eines Ions aus dem Gitterverband notwendig sind, betragen etwa 10^8 Volt/cm. Die „Ablösearbeit" der „Lockerionen" ist nach SMEKAL zwar kleiner als die der Gitterionen (meist etwa die Hälfte), aber nicht grössenordnungsmässig kleiner, so dass zu deren Ablösung immer noch Feldstärken von etwa 10^7 bis 10^8 Volt nötig wären. Bei wirklich in Frage kommenden Feldstärken scheint also auch eine Ablösung von Lockerionen in beträchtlichem Umfang ausgeschlossen.

Zudem wäre dann die Zahl der im thermischen Gleichgewicht abgelösten Ionen $\left(\text{gegeben durch } Ne^{-\frac{E}{kT}}\right)$ nur eine ganz zufällige Grösse neben der Zahl der durch das Feld abgelösten Ionen, und es wäre gar nicht einzusehen, wieso die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch diese e-Potenz gegeben sein sollte[1]).

Der extrem hohe Wert der Beweglichkeit verursacht ganz dieselben Schwierigkeiten bei dem Versuch, die Selbstdiffusion zu berechnen; im Interesse der Kürze übergehe ich die Rechnung.

[1]) Als Argument dafür, dass Ionen durch das Feld abgelöst werden, werden Versuche erwähnt, die eine Steigerung der Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke ergaben. Diese dürften sich aber wohl auch anders deuten lassen. Ist die Deutung richtig, die SMEKAL (Z. techn. Physik **8**, 587. 1927) Versuchen von POOLE an Gläsern gibt, so wären dort bei Spannungen nahe der Durchschlagsspannung ($6 \cdot 10^5$ Volt) die „Ablösearbeit" um 14% erniedrigt. Das würde bei normalen Feldstärken ($\leqq 10^3$ Volt/cm) eine Erhöhung der Anzahl der beweglichen Ionen bedeuten, die sich jedem Nachweis entziehen würde. Zur Behebung der durch die extrem grosse Beweglichkeit bedingten Schwierigkeiten wäre es aber nötig, dass die Zahl der abgelösten Ionen um Grössenordnungen vermehrt würde. Zudem treten dieselben unerklärlich hohen Beweglichkeiten auch bei der Diffusion auf, wo jede Erhöhung der Ionenzahl durch Felder ausgeschlossen ist.

Zusatz bei der Korrektur. Weshalb SMEKAL (Z. Physik **56**, 579. 1929) schliesst, aus der Proportionalität der Gegenspannung, die bei der Elektrolyse fester Salze auftritt, mit der angelegten Spannung, folge, dass die Zahl der abgelösten Ionen mit der Feldstärke proportional sei, ist nicht einzusehen.

Er schliesst nämlich (loc. cit., S. 588): „die Dichte der Raumladung ist annähernd überall die gleiche und daher bleibt der Spannungsabfall ein linearer, wie beobachtet."

Ist die Dichte der Raumladung überall die gleiche, so ist in Wirklichkeit der Potentialabfall nicht linear, sondern quadratisch. Ist aber der Potentialabfall linear, wie hier angegeben, so sind überhaupt keine Raumladungen vorhanden, alle auf dem Vorhandensein von Raumladungen beruhenden Schlüsse entfallen damit.

II. Gitterionenleitung.

Über den Mechanismus der „Gitterionenleitung" im Sinne Smekals weiss man noch gar nichts. Deutet man mit Smekal die e-Potenz als Bruchteil der wanderungsfähigen Ionen, so erhält man für Gitterionen genau so unwahrscheinlich hohe Werte der Beweglichkeit wie für Lockerionen, nämlich $\sim 10^3$ cm/sec, was hier noch weniger physikalisch zu verstehen ist als bei den Lockerionen.

Die Erklärung, die Smekal früher[1]) dieser Tatsache gab, und die er auch jetzt noch als „primitivsten Ausweg" zulässt, führt zu Widersprüchen mit der Thermodynamik. Es sollen sich nämlich die abgelösten Gitterionen den grössten Teil ihres Weges an Lockerstellen und mit Lockerionengeschwindigkeit bewegen. Man hätte dann folgendes: Die abgelösten Gitterionen, deren Zahl durch $N_g e^{-\frac{E_g}{kT}}$ gegeben ist (N_g Gesamtzahl der Gitterionen, E_g Ablösearbeit, in diesem Falle die Arbeit, um ein Gitterion von seinem Platz im Gitter an eine Lockerstelle, etwa in den adsorbierten Zustand, zu bringen), befänden sich an Lockerstellen, also etwa an der Oberfläche innerer Poren. Die Zahl der an inneren Grenzflächen befindlichen Gitterionen wäre proportional der Zahl aller Gitterionen, unabhängig von der Grösse der inneren Oberflächen, während die Thermodynamik gerade umgekehrt einen Ausdruck von der Form liefern würde:

$$\sim O e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

(O Grösse der inneren Oberfläche), also proportional der Grösse der inneren Oberfläche, unabhängig von der Gesamtzahl der Gitterionen[2]).

Smekal suchte seine Annahme so zu begründen, dass er sagte, die abgelösten Gitterionen werden auf ihrem Wege gelegentlich an eine Lockerstelle gelangen und sich dann mit Lockerionengeschwindigkeit den grössten Teil ihres Weges weiterbewegen. So kann man aber nicht eine mittlere Geschwindigkeit der Gitterionen erhalten, die grössenordnungsmässig mit der der Lockerionen übereinstimmt. Denn der Weg, den ein Ion im Gitter zurückzulegen hat, ist von der Grössen-

---

[1]) A. Smekal, Z. Physik 45, 869. 1927. Z. techn. Physik 8, 561. 1927. [2]) Hierüber fand bereits vor längerer Zeit eine Diskussion zwischen Herrn Smekal und Verfasser statt, die zu keiner Übereinstimmung der Auffassungen führte. Der Widerspruch mit der Thermodynamik würde verschwinden, wenn man die Zahl der Lockerstellen im Gebiet der Gitterionenleitung als thermodynamisch bedingt annähme, worauf mich Herr C. Wagner, Jena, aufmerksam machte; siehe auch W. Schottky, gemeinsam mit Wagner und Ulich, Thermodynamik, S. 380.

ordnung 10^{-6} cm [1]); die Beweglichkeit der Ionen im Gitter ergibt sich theoretisch nach BRAUNBEK [2]) um 6 Zehnerpotenzen zu klein. Also müsste der Weg, den das abgelöste Gitterion an Lockerstellen zurücklegt, mindestens 10^6fach grösser als der im Gitter sein, wenn die mittlere Geschwindigkeit von derselben Grössenordnung sein soll wie an Lockerstellen [3]). Daher müsste ein abgelöstes Gitterion an Lockerstellen Wege von ~ 1 cm zurücklegen, was völlig ausgeschlossen ist.

Es findet sich bei SMEKAL dann noch ein weiteres Argument für Gitterionenleitung, das mir unverständlich geblieben ist. Es wird nämlich darauf hingewiesen, dass das Temperaturgebiet vollständiger Mischbarkeit bei KCl—$NaCl$ mit dem Gebiet von Gitterionenleitung zusammenfiele, während im Gebiet der Lockerionenleitung nur beschränkte Mischbarkeit vorhanden ist.

Meines Erachtens sind Fragen der Mischbarkeit bzw. des Auftretens einer Mischungslücke bei festen Stoffen rein thermodynamische Gleichgewichtsprobleme, die mit Beweglichkeitsfragen nicht das mindeste zu tun haben.

III. Lockerionenleitung.

Bevor ich hierauf näher eingehe, seien zunächst einige allgemeinere Feststellungen gemacht.

Als gesichert darf vielleicht folgendes gelten:

Die Leitfähigkeit eines festen Salzes lässt sich im allgemeinen durch eine zweigliedrige Formel darstellen:

$$k = A_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{kT}},$$

wobei $E_2 > E_1$ (meist etwa $2 E_1$) und $A_2 \gg A_1$ (häufig $A_2 \sim 10^6 A_1$) ist. Das zweite Glied ist eine eindeutige Funktion der Temperatur, A_2 in erster Näherung eine Konstante, während A_1 und damit der durch das erste Glied gegebene Anteil der Leitfähigkeit variiert, wenn man die „Lockerstruktur“ des Salzes ändert. Daher muss in A_1 ein Faktor enthalten sein, der annähernd proportional ist mit der Zahl der Lockerstellen. Da SMEKAL nur die Leitfähigkeit selbst als exaktes Mass für die Auflockerung annimmt, so kann man nicht sagen, ob exakte Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Zahl der Lockerstellen besteht, da ein unabhängiges, exaktes Mass für deren Anzahl fehlt.

---

[1]) A. SMEKAL, Ann. Physik **83**, 1202. 1927. [2]) W. BRAUNBEK, Z. Physik **44**, 684. 1927. [3]) Weil die Zeit, die sich das Ion an Lockerstellen bewegen muss, mindestens gleich der Zeit sein muss, die es sich im Gitter bewegt.

Die einfachste und zunächst plausibelste Deutung ist die, dass das erste Glied einfach den Anteil der „Lockerionen" an der Leitung angibt, dass „Lockerionen" wandern. Dieser Schluss ist aber, wie gesagt, nicht zwingend. Denkt man etwa an eine kettenartige Bewegung der Ionen im Gitter, die aber jedesmal ihren Anfang oder ihr Ende an einer Fehlstelle haben muss, wobei diese Fehlstellen entweder irreversibel (Lockerstellen) oder im thermischen Gleichgewicht [1]) vorhanden sind (entsprechend dem zweiten Glied in der Leitfähigkeitsformel), so kann man denselben formalen Ausdruck für die Leitfähigkeit erhalten wie SMEKAL, ohne eine Bewegung von Lockerionen annehmen zu müssen.

Dafür, dass überhaupt in einem Falle die elektrolytische Leitfähigkeit eines festen Salzes (wenigstens unter den Bedingungen normaler Leitfähigkeitsmessungen) durch Wanderung von Lockerionen bewirkt wird, liegt bisher noch kein einziger beweisender Versuch vor [2]).

Versuche von O. BLÜH und Verfasser [3]), die beim α-AgJ diese Frage entscheiden sollten, zeigten klar, dass beim α-AgJ die Leitfähigkeit kein Oberflächeneffekt ist, indem die nach SMEKAL an den untersuchten dünnen Schichten zu erwartende Leitfähigkeitssteigerung um das Mehrtausendfache ausblieb [4]).

Den Widerspruch zwischen diesen Versuchen und der Lockerionenvorstellung kann man nur beseitigen durch die ad hoc eingeführte

[1]) Siehe auch W. SCHOTTKY, gemeinsam mit H. ULICH und C. WAGNER, Thermodynamik, S. 380.

[2]) Wären wanderungsfähige Grenzflächenionen in der Zahl vorhanden, wie sie SMEKAL angibt, und hätten diese eine so grosse Beweglichkeit, wie sie VOLMER in Adsorptionsschichten gefunden hat (die Beweglichkeit adsorbierter Molekeln nach VOLMER ist $\sim 10^4$fach kleiner als die von SMEKAL postulierte Beweglichkeit), so wäre ein daher rührender Effekt unter normalen Bedingungen nicht auffindbar.

[3]) O. BLÜH und W. JOST, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 270. 1928.

[4]) Der zu erwartende Effekt war eine Steigerung der Leitfähigkeit um mehrere 100000%; demgegenüber ist die von BLÜH und mir erreichte Messgenauigkeit (30% Abweichung der Leitfähigkeit 10^{-5} cm dicker Schichten gegenüber der Leitfähigkeit dicker Schichten in entgegengesetztem Sinne als nach SMEKAL zu erwarten war), als sehr befriedigend zu bezeichnen. Es ist daher durchaus irreführend, wenn SMEKAL dieser geringen Abweichung, die nur ein Zehntausendstel des von seiner Theorie geforderten Effektes beträgt, irgendwelche Bedeutung beimisst. Keinesfalls ist es erlaubt, aus dieser innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit liegenden Abweichung Schlüsse auf eine Leitfähigkeitsbeeinflussung durch Jod zu ziehen, wie SMEKAL das tut. Dass eine solche Beeinflussung unter den angewandten Bedingungen nicht vorhanden ist, ergaben auch einwandfrei Versuche über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des α-AgJ von der Feldstärke, über die ich demnächst berichten werde.

Annahme, dass die Lockerionen Kantenionen seien, und dass deren Zahl weniger als 10^{-3} der der Flächenionen betrüge. Das führt aber ebenfalls zu Schwierigkeiten (siehe unten S. 99/100).

Den Hinweis darauf, dass bei α-AgJ ebenso wie bei anderen Lockerionenleitern bei der Elektrolyse keine Metallfäden hindurchwachsen, wird man als Argument für Lockerionenleitung nicht anerkennen können, nachdem SMEKAL früher gerade die Tatsache, dass bei der Elektrolyse fester Salze Metallfadenbildung auftritt, als wesentliches Argument für die Aufstellung der Lockerstellenhypothese benutzt hat[1].

Dass dieses Argument zudem nicht richtig sein kann, sieht man auch daran, dass z. B. bei α-Ag_2S, das in allen anderen Eigenschaften dem α-AgJ sehr nahe steht, und dem SMEKAL ebenso wie dem α-AgJ Lockerionenleitung zuschreibt, im Gegensatz zu AgJ Metallfadenbildung auftritt.

Gegen die Deutung der Leitfähigkeit des α-AgJ als Gitterionenleitung wird als Argument angeführt, dass dann wegen der geringen Ablösearbeit bei α-AgJ (der Wert der e-Potenz liegt zwischen $^1/_2$ und $^1/_4$) jedes zweite bis vierte Ag-Ion „unterwegs“ wäre, was mit den Festigkeitseigenschaften unverträglich sei. Abgesehen davon, dass das α-AgJ wirklich abnorme Festigkeitseigenschaften hat (es ist ausserordentlich plastisch), ist dazu folgendes zu bemerken. Die Zahl der Ionen, die „unterwegs“ sind, braucht gar nicht ausschliesslich durch die e-Potenz gegeben zu sein, sondern es kann noch ein weiterer, wenig temperaturabhängiger Faktor < 1 hinzukommen, der sich z. B. nach der BRAUNBEKschen Theorie[2] im Falle des $NaCl$ zu $\sim 10^{-2}$ ergibt. Hätte dieser Faktor beim AgJ etwa denselben Wert, so wäre nicht jedes zweite bis vierte, sondern nur jedes 200. bis 400. Ion „unterwegs“. Man wird also ohne quantitative Rechnung über die Festigkeitseigenschaften gar nichts aussagen können.

Es bleibt mir nun noch, auf einige weitere Punkte einzugehen, die mit früheren Arbeiten von mir in Zusammenhang stehen.

SMEKAL hatte ursprünglich an einen Platzwechsel ausschliesslich an Lockerstellen gedacht[3]. Dass dies nicht richtig sein konnte, war bereits aus zu jener Zeit schon vorliegenden Versuchen von BRAUNE[4] und BRAUNE und KAHN[4] zu ersehen. Diese Diffusionsversuche zeigten

[1] A. SMEKAL, Physikal. Ztschr. **26**, 707. 1925. [2] W. BRAUNBEK, Z. Physik **44**, 684. 1927. [3] A. SMEKAL, Physikal. Ztschr. **26**, 707. 1925. [4] H. BRAUNE, Z. physikal. Chem. **110**, 147. 1924. H. BRAUNE und O. KAHN, Z. physikal. Chem. **112**, 270. 1924. H. BRAUNE, Z. Elektrochem. **30**, 576. 1925.

nämlich, dass nicht nur ein geringer Bruchteil, sondern alle Gitterbausteine gewandert waren.

Entsprechende Schlüsse zogen dann sowohl v. Hevesy und Rienäcker[1]) als auch Verfasser[2]) aus eigenen Versuchen.

Wenn Smekal es jetzt beanstandet, dass aus dem Auftreten vollständiger Homogenisierung bei Diffusionsversuchen auf das Vorhandensein eines Gittervorganges geschlossen wurde, so genügt es, darauf hinzuweisen, dass von ihm selbst später[3]) neben der Lockerionenbewegung auch wieder eine Gitterionenwanderung zugelassen wurde. Dass neben dem Gittervorgang gleichzeitig auch noch ein Platzwechsel auf Lockerstellen stattfindet, kann natürlich auf Grund dieser Versuche nicht bestritten werden[4]).

[1]) G. v. Hevesy und G. Rienäcker, Ann. Physik **84**, 674. 1927. [2]) W. Jost, Diss. Halle 1926. [3]) A. Smekal, Z. Physik **45**, 869. 1927.

[4]) Zusatz bei der Korrektur. Die Äusserung Smekals, bei α-*AgJ* könne die Gitterionenleitung ohne weiteres bis zu millionenmal kleiner sein als das tatsächliche, einer Lockerionenleitung zugeschriebene Leitungsvermögen, trotz der beobachteten schnellen Homogenisierung, ist mir unverständlich. Dass sie nicht korrekt sein kann, zeigt eine einfache Überschlagsrechnung.

Die Versuche zeigen in allen Fällen, dass die Konzentrationsverteilung im Diffusionssystem mit der von Stephan (Wien. Ber. (2) **79**, 161. 1879) für homogene Systeme berechneten übereinstimmt. Wenn das eintreten soll, trotzdem die Diffusion über grössere Strecken ausschliesslich von einem kleinen Bruchteil aller Ionen, den Lockerionen an inneren Grenzflächen bewirkt wird, so ist notwendige Voraussetzung dafür, dass der Konzentrationsausgleich an jeder Stelle von den inneren Grenzflächen ins Innere der ungestörten Gitterblöcke schnell erfolgt gegenüber dem Konzentrationsausgleich über makroskopische Strecken. Nun sind die makroskopischen Diffusionswege bei normalen Diffusionsversuchen meist von der Grössenordnung 1 cm; die ungestörten Gitterbereiche sind von der Grössenordnung 10^{-6} cm (A. Smekal, Ann. Physik **83**, 1202. 1927). Da die für einen Konzentrationsausgleich nötigen Zeiten sich umgekehrt verhalten wie die Quadrate der Entfernungen, über die der Ausgleich erfolgt, so könnte ein Konzentrationsausgleich über 10^{-6} cm bei 10^{-12}fach kleinerer Diffusionskonstante in derselben Zeit stattfinden, wie über 1 cm bei normaler Diffusionskonstante des Einzelteilchens. Da die Zahl der Gitterionen 10^{6}fach grösser sein soll als die der Lockerionen, so würde der Leitfähigkeitsanteil der Gitterionen, k_g (der ja der Diffusionskonstante proportional ist), 10^{-6}fach kleiner sein können, als der der Lockerionen, k_l, wenn ein Konzentrationsausgleich in gleichen Zeiten erfolgen soll. Da aber der Konzentrationsausgleich innerhalb der ungestörten Gitterbereiche schnell erfolgen muss gegenüber der Diffusion der Lockerionen über makroskopische Wege, so erhalten wir die Bedingung, die im gesamten Existenzgebiet des α-*AgJ* gelten muss:

$$k_g \gg 10^{-6}\, k_l. \qquad (1)$$

Es ist also nicht richtig, dass die Gitterionenleitung ohne weiteres bis zu millionenmal kleiner sein darf als die Lockerionenleitung.

SMEKAL bezweifelt, dass solche Homogenisierungsvorgänge, da es sich bei ihnen um „Reaktionen" handelte, überhaupt mit der normalen Diffusionsgeschwindigkeit vor sich gingen. Dem ist zunächst entgegenzuhalten, dass die aus Homogenisierungsversuchen berechneten Selbstdiffusionskonstanten [es ist noch zu berücksichtigen, dass die Beweglichkeit der als Indicatoren gebrauchten Fremdionen von der der Ionen der reinen Substanz verschieden sein kann; näheres über die Umrechnung siehe meine Dissertation, sowie TUBANDT, REINHOLD und JOST[1])] in allen Fällen mit den aus der Leitfähigkeit berechneten übereinstimmen, also die wahre Selbstdiffusion angeben.

Es ist auch gar nicht einzusehen, warum ein solcher Prozess dadurch, dass man ihn als Reaktion auffasst, schneller verlaufen soll, als der Diffusionsgeschwindigkeit entspricht. Das könnte nur der Fall sein, wenn bei diesem Vorgang wesentliche neue Kräfte aufträten.

Nun lässt sich die Leitfähigkeit des α-AgJ in dessen ganzem Existenzgebiet innerhalb der Fehlergrenzen von weniger als 1% durch eine eingliedrige Formel darstellen, der nach SMEKAL Lockerionenleitung entsprechen soll:

$$k_l = 5{\cdot}5\, e^{-\frac{593}{T}}. \tag{2}$$

Es muss also der Anteil der Gitterionenleitung im gesamten Existenzgebiet des α-AgJ kleiner sein, als das 10^{-2}fache der Lockerionenleitung. Wir erhalten also die weitere Bedingung

$$k_g < 10^{-2}\, k_l. \tag{3}$$

Es lässt sich nun sehr einfach zeigen, dass das Nebeneinanderbestehen von (1) und (3) im gesamten Existenzgebiet des α-AgJ unmöglich ist.

Aus (2) und (3) und der Aussage SMEKALS, dass für Gitterionenleitung das konstante Glied 10^6fach grösser ist als für Lockerionenleitung, folgt

$$k_g \sim 5{\cdot}5 \cdot 10^6\, e^{-\frac{E_g}{T}} < 10^{-2}\, k_l = 10^{-2} \cdot 5{\cdot}5 \cdot e^{-\frac{593}{T}}.$$

Setzt man hier für T die Schmelztemperatur 825° abs. ein, so folgt für E_g

$$E_g > 15000 \text{ (Ablösearbeit der Gitterionen)},$$

also

$$k_g \sim 5{\cdot}5 \cdot 10^6\, e^{-\frac{(>15000)}{T}}.$$

Setzt man hierin die Temperatur des Umwandlungspunktes, 417° abs., ein, so erhält man

$$k_{g(417)} < 10^{-8}.$$

Da beim Umwandlungspunkt k_l gleich 1·3 ist, so widerspricht dies Gleichung (1)

$$k_{g(417)} \gg 1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}.$$

Also führt die SMEKALsche Auffassung zu Widersprüchen, und ist aufzugeben.

Die Folgerungen, die v. HEVESY und Verfasser aus den Diffusionsversuchen gezogen hatten, bestehen also zu Recht.

[1]) TUBANDT, REINHOLD und JOST, Z. physikal. Chem. **129**, 69. 1927.

Da aber die Mischungswärmen fester Verbindungen klein sind, jedenfalls sehr klein gegenüber der Ablösearbeit der Gitterionen nach SMEKAL (zu der sie ja in Beziehung gesetzt werden müssen), so ist das sicher nicht der Fall. So ist im Falle des Systems $NaCl$—KCl die Mischungswärme von 1 Mol $NaCl$ mit 1 Mol KCl gleich 2000 cal[1]), während die Ablösearbeit der Gitterionen für 2 Mole Kationen nach SMEKAL etwa 80000 cal beträgt. Eine wesentliche Beeinflussung der Diffusion durch „chemische" Kräfte dürfte daher nicht in Frage kommen.

In den Fällen, wo Homogenisierungsgeschwindigkeiten gemessen sind, dürften die auftretenden Reaktionswärmen noch wesentlich kleiner sein, da man da ein an der einen Komponenten armes Gemisch (Gehalt etwa 5 bis 10%) gegen eine reine Substanz diffundieren liess, wo also nur noch die Differenz der Mischungswärmen bei zwei verschiedenen Verdünnungen frei wird[2]).

Jedenfalls darf man nicht die Versuche von TUBANDT und REINHOLD[3]) als Argument dafür anführen, dass solche Abweichungen bei Diffusionsversuchen aufträten. Wie nämlich diese Autoren selbst bemerken, ergeben sich bei der Reaktion zwischen festem AgJ und Cu_2S bzw. CuJ und Ag_2S, die eine echte Reaktion mit relativ grosser Wärmetönung ist (es findet hier ein Austausch der Kationen zwischen diesen beiden nicht mischbaren festen Stoffen statt) Abweichungen vom

[1]) N. S. KURNAKOW und S. F. ŹEMCŹUŹNYI, Z. anorgan. Chem. **52**, 186. 1907.

[2]) Zusatz bei der Korrektur. Es ist sehr eigenartig, dass Herr SMEKAL in seiner Arbeit in der Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60. 1929 die Beweiskraft von Homogenisierungsversuchen zur Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit anzweifelt, während er in einer fast gleichzeitig in der Z. Physik **56**, 579. 1929 erschienenen Arbeit dieselben Versuche zur Grundlage wesentlicher Schlüsse nimmt (loc. cit., S. 582 bis 583). Wir dürfen daher annehmen, dass er die von ihm geäusserten Zweifel selbst nicht für berechtigt hält.

Inzwischen ist nun auch eine Arbeit von v. HEVESY und SEITH erschienen (Z. Physik **56**, 790. 1929) sowie eine Arbeit von SEITH (Z. Physik **56**, 802. 1929), wo die Selbstdiffusion der Pb-Ionen in festem PbJ_2, sowie die Leitfähigkeit dieses Salzes untersucht ist. Diese Versuche, gegen die man keinerlei Einwände erheben kann, zeigen ebenfalls, dass die experimentell bestimmte Selbstdiffusionsgeschwindigkeit mit der aus der Leitfähigkeit berechneten übereinstimmt, sind also auch ein Beweis für die Berechtigung der Schlussweise, dass aus einer Übereinstimmung der gemessenen Homogenisierungsgeschwindigkeit mit der aus der Leitfähigkeit berechneten Diffusionsgeschwindigkeit folgt, dass die Homogenisierung ein wahrer Diffusionsvorgang ist.

[3]) C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physikal. Chem. (A) **140**, 291. 1929.

Diffusionsgesetz, wenn man dieses formal darauf anwendet. Das ist aber gerade das, was man erwarten muss. Es wird nämlich die Diffusionsgleichung angewandt in der Form, in der sie von STEPHAN[1]) integriert ist für ein homogenes System. Bei Anwendung auf ein heterogenes System, das aus zwei durch eine Grenzfläche geschiedenen Phasen besteht, muss sie natürlich versagen. TUBANDT und REINHOLD weisen selbst darauf hin, dass dies daher kommen dürfte, dass beim Transport eines Ions durch die Grenzfläche hindurch Arbeit aufgewandt bzw. gewonnen wird. Weitgehend analoge Verhältnisse hätte man z. B. bei der Diffusion eines gelösten Stoffes aus einem (flüssigen) Lösungsmittel in ein zweites, das sich mit ihm in Berührung befindet, mit ihm aber nicht mischbar ist. Selbst wenn dann die Diffusionskonstanten für den gelösten Stoff in beiden Lösungsmitteln gleich sind, kann trotzdem die Diffusionsgleichung für homogene Systeme nicht gelten, wenn der Teilungskoeffizient für den gelösten Stoff von 1 verschieden ist. Die Abweichungen vom Diffusionsgesetz sind in diesem Falle also nicht durch irgendwelche „chemischen" Kräfte in den Systemen bedingt, sondern einfach durch die Verhältnisse an den Grenzflächen.

Das von TUBANDT und REINHOLD untersuchte Beispiel ist also keineswegs vergleichbar mit Diffusionen in Mischkristallsystemen.

Die Versuche von BLÜH und Verfasser waren ausgeführt worden zur Entscheidung der Frage, ob die Leitfähigkeit des α-Jodsilbers ein Oberflächeneffekt sei. In diesem Falle hätte die Leitfähigkeit um mehrere 1000 mal grösser gefunden werden müssen, als wir sie fanden. Dies spricht gegen einen Oberflächeneffekt. SMEKAL beanstandet es nun, dass wir die Möglichkeit eines „Kanten"effektes weder erwähnt noch diskutiert haben. Wir haben gesagt: „Die weitere Frage, ob man sich nun nur unter Lockerstellen etwas anderes vorzustellen hat als Grenzflächenionen, oder ob die Leitfähigkeit überhaupt nicht durch Lockerstellen verursacht ist, möchten wir offen lassen", haben der Möglichkeit von Kantenionenleitung also durchaus Raum gelassen.

Allerdings erscheint mir eine Kantenionenleitung, zumindest nach den zur Zeit unserer Publikation gültigen Ansichten von SMEKAL, äusserst unwahrscheinlich. Man konnte sich doch nach den früheren Arbeiten SMEKALS den Leitfähigkeitsmechanismus kaum anders vor-

[1]) A. STEPHAN, Wien. Ber. **79**, II, 161. 1879.

stellen, als von der Art, dass die abgelösten Lockerionen sich an inneren Grenzflächen entlang bewegen, etwa in der Adsorptionsschicht. In diesem Falle wäre es aber unwahrscheinlich, dass die Arbeit, um ein Flächenion in die Adsorptionsschicht zu transportieren, wesentlich (um mehr als das Zwei- oder Dreifache) grösser ist, als die für ein Kantenion. Da nun aber der Wert der e-Potenz, der den Bruchteil der abgelösten Lockerionen angibt, im Falle des α-AgJ bei 200° C. etwa $^1/_3$ beträgt, also bei einer zwei- bis dreifach grösseren Ablösungsarbeit immer erst $^1/_9$ bis $^1/_{27}$ wird, und da ferner die Zahl der Flächenionen um mehr als 1000fach grösser angenommen werden muss, als die der Kantenionen (wenn man nämlich unsere Versuche in Übereinstimmung bringen will mit SMEKALs Theorie), so wären unter plausiblen Annahmen immer noch grössenordnungsmässig mehr Flächenionen abgelöst als Kantenionen, und der Oberflächeneffekt müsste trotzdem in merkbarem Betrag vorhanden sein.

Schliesslich wird von SMEKAL die Folgerung angegriffen, dass die sehr gute Reproduzierbarkeit des Leitvermögens von α-AgJ auf einen Gittervorgang schliessen liesse; in anderen Fällen dient ihm nämlich gerade die Tatsache, dass die Leitfähigkeit sehr stark von äusseren Einflüssen abhängig ist, als Stütze der Lockerionenvorstellung.

Dafür, dass das α-AgJ ein ganz anderes Verhalten zeigt als andere Lockerionenleiter, wird unter anderem das grosse Rekristallisationsvermögen des Jodsilbers als Grund angegeben. Da bei den Alkalihalogeniden ein grosses Rekristallisationsvermögen nur im Gebiet der Gitterionenleitung vorhanden ist, so soll dadurch das Jodsilber schon im Gebiet der Lockerionenleitung Eigenschaften erhalten, die sonst nur im Gebiet der Gitterionenleitung auftreten. Diese Schlussweise erscheint mir willkürlich. Der umgekehrte Schluss ist ebenso plausibel: Merkliches Rekristallisationsvermögen tritt bei anderen Salzen in Temperaturgebieten auf, in denen Gitterionenleitung vorliegt; bei α-AgJ ist ein grosses Rekristallisationsvermögen vorhanden, also liegt bei ihm Gitterionenleitung vor. Das grosse Rekristallisationsvermögen muss doch auch eine physikalische Ursache haben. Und dafür ist die plausibelste Annahme die, dass in merklichem Umfange ein Platzwechsel im Gitter stattfinden kann.

Selbst wenn man SMEKALs Hypothese anerkennen würde, dass das grosse Rekristallisationsvermögen des α-AgJ es verursachte, dass dieses Salz trotz Lockerionenleitung die Eigenschaften eines Gitter-

ionenleiters zeigte, so ergäben sich immer noch ausserordentliche Widersprüche. Man kann in den diesbezüglichen Äusserungen SMEKALS doch nur den Sinn sehen, dass dann die Zahl der Lockerstellen nicht mehr durch zufällige äussere Bedingungen gegeben sei, sondern dass die Lockerstellen jetzt im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden seien, dass deren Zahl also eine reine Funktion der Temperatur sei. Dadurch wäre die ausserordentlich gute Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeit erklärt.

Aber dann hätte man folgendes: Die Zahl der Lockerstellen wäre wiederum eine Temperaturfunktion. Diese Funktion müsste exponentiell, und zwar sehr stark, mit der Temperatur ansteigen, denn der Bruchteil der Lockerionen ist sehr klein, etwa 10^{-6} aller Ionen, die „Auflockerungsarbeit“ müsste also sehr gross sein. Danach müsste sich insgesamt eine starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des α-AgJ ergeben, während in Wirklichkeit das Gegenteil der Fall ist. Zwischen 145° und 550° C ändert sich die Leitfähigkeit nur etwa wie 1 zu 2.

Schlussbemerkungen.

Über den Leitfähigkeitsmechanismus in festen Salzen (sowohl gutleitenden als auch schlechtleitenden) scheint uns bisher lediglich folgendes festzustehen.

Die Leitfähigkeit ist im allgemeinen darstellbar durch eine zweigliedrige Formel

$$k = A_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{kT}},$$

wobei $A_2 \gg A_1$ und $E_2 > E_1$ ist.

Das erste Glied entspricht einer Leitfähigkeit, die durch eine irreversible Auflockerung des Gitters im Sinne v. HEVESYS, das zweite Glied einer Leitfähigkeit, die durch eine reversible Auflockerung des Gitters bedingt ist.

Der Versuch, das erste Glied der Leitfähigkeitsformel so zu deuten, dass Lockerionen wandern, deren Zahl nur etwa das 10^{-6}fache aller Ionen beträgt, liefert für diese Lockerionen „Beweglichkeiten“, die ebenso gross sind wie die von Elektronen in Metallen, und die physikalisch unverständlich sind.

Ebenso grosse Beweglichkeiten erhält man für die Gitterionen, wenn man mit SMEKAL annimmt, dass die e-Potenz den Bruchteil der wanderungsfähigen Ionen angibt.

Die Schwierigkeiten wären formal zu beheben, wenn man mit JOFFÉ annähme, dass die e-Potenz nicht allein von der Ablösearbeit herrührt, sondern dass in ihr auch noch eine Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit enthalten sei[1]).

Zusammenfassung.

Bezüglich der Leitfähigkeit fester Salze ist folgendes festgestellt worden:

1. Bei gutleitenden Salzen vom Typus des *AgCl* usw. muss schon deshalb Gitterionenleitung angenommen werden, weil sich sonst die Ionen mit Lichtgeschwindigkeit bewegen würden.

2. Bei *α-AgJ* wäre, falls man Lockerionenleitung annähme, die Beweglichkeit der Ionen $\sim 10^3$ cm/sec, eine Beweglichkeit, die 10^6fach grösser ist, als die von Ionen in wässeriger Lösung und ein wenig grösser noch, als die von Elektronen in Metallen. Das bleibt physikalisch unverständlich.

3. Bei allen anderen Salzen tritt nach SMEKAL dieselbe unverständlich grosse Beweglichkeit auf, sofern man mit SMEKAL annimmt, dass die e-Potenz in der Leitfähigkeitsformel den Bruchteil der wanderungsfähigen Ionen angibt.

4. Der von SMEKAL vorgeschlagene Ausweg, dass Ionen durch das Feld abgelöst würden, scheint nicht gangbar, da dazu Feldstärken von 10^7 bis 10^8 Volt/cm gehörten, die grösser sind, als die bei Leitfähigkeitsmessungen jemals in Frage kommenden.

5. Ein von SMEKAL vorgeschlagener Ausweg zur Deutung der grossen Beweglichkeit der Gitterionen widerspricht der Thermodynamik.

6. Wollte man die grossen Beweglichkeiten dadurch deuten, dass man die abgelösten Ionen als völlig frei annähme, so müsste man ihnen „freie Weglängen" von 10^{-2} cm und mehr zuschreiben (die freie Weglänge in Gasen unter Atmosphärendruck beträgt 10^{-5} bis 10^{-6} cm!) und würde zudem schon für sehr kleine Feldstärken das OHMsche Gesetz nicht mehr erhalten.

---

[1]) Siehe insbesondere A. JOFFÉ, The Physics of Crystals. Mc Graw-Hill Book Comp., New York 1928.

Hannover, Physikal.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule.

Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik des Herrn Jost.

Von

Adolf Smekal.

(Eingegangen am 14. 10. 29.)

Zusammenstellung tatsächlicher Berichtigungen, welche die Folgerungen der genannten Veröffentlichung sämtlich als gegenstandslos aufzeigen.

Die vorstehenden Ausführungen des Herrn Jost wollen „das gesamte Problem der Ionenleitung in festen Körpern“ diskutieren und befassen sich kritisch mit meinen diesbezüglichen Veröffentlichungen, wobei eine ziemlich uneingeschränkte Ablehnung ausgesprochen wird. Mit Befriedigung stelle ich indessen fest, dass alle jene Ergebnisse, die ich als tatsächliche Leistungen dieser Arbeiten in Anspruch nehmen darf, gar nicht in Frage gestellt sind, was allerdings nicht — oder nicht mit Nennung ihres Ursprungs — angegeben wird. Es ist unbestritten geblieben, dass diese Arbeiten die erste umfassend gültige Formeldarstellung der Temperaturabhängigkeit des („wahren“) Ionenleitvermögens geliefert haben, insbesondere, dass der Beitrag einer jeden Art von Elektrizitätsträgern zum Leitungsvermögen im einfachsten Falle die Gestalt

$$k = A_{\mathrm{I}} \cdot e^{-\frac{E_{\mathrm{I}}}{T}} + A_{\mathrm{II}} \cdot e^{-\frac{E_{\mathrm{II}}}{T}} \qquad (1)$$

besitzt, wobei die empirische Konstante A_{I} mit der Vollkommenheit der Einkristallnatur des festen Leiters gesetzmässig veränderlich ist. Unbestritten ist ferner, dass das gesamte Existenzgebiet des festen Leiters in Verbindung mit der Zweigliedrigkeit von (1) praktisch immer in zwei deutlich unterscheidbare Temperaturgebiete zerfällt: jenes der überwiegenden „Lockerionenleitung“ bei tieferen Temperaturen [erstes Glied von (1)], in dem das Leitungsvermögen von mechanischen, thermischen und chemischen Störungen abhängig ist, sowie das oberhalb davon befindliche Gebiet überwiegender „Gitterionenleitung“, in welchem eine solche Abhängigkeit merklich nicht statthat. Die dafür erbrachten experimentellen Belege werden ebensowenig bestritten wie die Feststellung, dass weder die Formel (1) noch einer ihrer beiden Terme quantitativ richtig aus der Gittertheorie gefolgert werden könne. Auch die gesetzmässigen Beziehungen der „Abtrennungsarbeiten“ E_{I}, E_{II} zur chemischen Beschaffenheit des

Festkörpers usw. bleiben unberührt. Diese Erkenntnisse, an denen als einfachen Tatsachenfeststellungen keine künftige Behandlung der Leitfähigkeitserscheinungen an Festkörpern mehr vorübergehen kann, hat also Herr Jost nicht zu widerlegen unternommen.

Es ist natürlich, dass die Auffindung der Formeldarstellung (1) zu dem Versuch einer theoretischen Deutung Veranlassung gegeben hat. Dass die bisher zu Gebote stehende Tatsachenkenntnis zu einer endgültigen Theorie nicht ausreichend ist, habe ich stets ausdrücklich hervorgehoben; um die Grundlagen hierzu in aussichtsreicher Weise zu erweitern, wurde die experimentelle Verfolgung der Feldstärkenabhängigkeit des Ionenleitvermögens für sehr hohe Feldstärken in Angriff genommen[1]). Herr Jost beschäftigt sich nur mit diesen theoretischen Deutungsversuchen; seine Ausführungen erwecken jedoch den unzutreffenden Eindruck, als hätte ich zu den Leitfähigkeitserscheinungen eine in allen Einzelheiten endgültige Theorie vertreten.

Es versteht sich, dass jeder Ersatz der von mir bisher erörterten einfachsten Deutungsmöglichkeiten durch vollkommenere und umfassendere zu begrüssen wäre. Den Ausführungen des Herrn Jost habe ich jedoch weder eine zutreffende Kritik der bisherigen Ansätze, noch selbständige, positive Vorschläge zu neuen Ansätzen entnehmen können. Im folgenden sei daher nur eine Reihe tatsächlicher Berichtigungen zu diesen Ausführungen zusammengestellt, die zur Beleuchtung des wirklichen Sachverhalts dienen mögen.

1. Herr Jost schreibt mir die unrichtige Behauptung zu, dass in *α-AgJ*, *AgBr* und *AgCl* schlechthin Gitterionenleitung vorhanden sei, was ich zudem vorher bestritten hätte. Tatsächlich haben die Silberhalogenide bei tiefen Temperaturen ein Gebiet überwiegender Lockerionenleitung, wie ich besonders hervorgehoben habe[2]), und erst etwa von Zimmertemperatur an überwiegende Gitterionenleitung. Ausserdem kennzeichnet die von mir benutzte Bezeichnung „Gitterionenleitung" nur die Herkunft der Leitungsionen, wogegen der Wanderungsmechanismus wegen des Versagens der Gittertheorie noch offen geblieben ist (siehe unten, Punkt 9). Die Feststellung von „Gitterionenleitung" bei diesen Silbersalzen kann daher von der älteren Auffassung v. Hevesys, dass däs Leitvermögen ausschliesslich auf einer reversiblen

[1]) A. Smekal, Z. Physik **56**, 579. 1929. F. Quittner, Z. Physik **56**, 597. 1929.

[2]) Z. Elektrochem. **34**, 472. 1928; Anm. 1 auf S. 476. Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60, Tabelle 2. 1929.

Auflockerung des Kristallgitters beruhe, sehr wesentlich verschieden sein. Es mag also durchaus sein, dass das Vorhandensein von Lockerstellen das Ausmass solcher Leitvermögen beeinflusst.

2. Die Unvollständigkeit der älteren Messungsergebnisse an *AgCl* und *AgBr* hatte zuerst eine unrichtige Formeldarstellung dieser Leitvermögen veranlasst[1]), welche das Auftreten überwiegender Gitterionenleitung erst in Schmelzpunktnähe wahrscheinlich gemacht hätte. Herr Jost erwähnt nicht, dass nur diese empirisch unzutreffende Darstellung formal unwahrscheinlich hohe Ionengeschwindigkeiten errechnen liesse.

3. Entgegen der Behauptung des Herrn Jost ist die Anwendung des Begriffs der Beweglichkeit eines einzelnen wanderungsfähigen Festkörperions davon nicht unabhängig, ob „eine gedankliche Trennung zwischen Dissoziationsgrad und Beweglichkeit möglich" ist. Wenn das Ion nur durch Quantensprünge fortwandert, so ist das Wanderungsfähigwerden mit dem Fortwandern gleichbedeutend und auf den Einzelquantensprung beschränkt. Die Wirkung des elektrischen Feldes kann nun ausser der Richtung auch die zeitliche Häufigkeit der Sprünge betreffen und damit auch die Anzahl der „wanderungsfähigen" Ionen, d. h. den Dissoziationsgrad.

4. Es ist nicht möglich, eine massgebliche obere Grenze für die Ionenbeweglichkeit im Kristall aus der Betrachtung klassisch-freier, im elektrischen Vakuumfeld fliegender Ionen abzuleiten! Erfolgt die Wanderung durch Quantensprünge über Entfernungen von der Grössenordnung des Gitterabstandes und springt ein bestimmter Bruchteil aller im Kristall vorhandener Ionen jedesmal innerhalb einer Gitterschwingungsdauer in der Feldrichtung — welche individuellen Ionen das jedesmal sind, ist gleichgültig —, so erhält man als maximale Wanderungsgeschwindigkeit $10^{-8} : 10^{-13} = 10^{5}$ cm/sec für alle Feldstärken („mittlere freie Weglänge" 10^{-8} cm!). Das Ionengasbeispiel Josts ergibt für 10 Volt/cm erst bei der unmöglichen Weglänge von 10^{-2} cm eine Beweglichkeit von 10^{4} cm/sec.

5. Eine Ionenbeweglichkeit von der Grössenordnung 10^{3} cm/sec, die nach Herrn Jost für alle Salze als unüberwindliche Schwierigkeit anzusehen sein soll, wäre mit einer feldstärkenunabhängigen oberen Grenze von 10^{5} cm/sec trefflich vereinbar.

[1]) Z. techn. Physik 8, 561, Tabelle 3. 1927 (daselbst bereits als unsicher gekennzeichnet!). Die richtige Darstellung findet sich Z. Elektrochem. **34**, 472, Tabelle 2. 1928, sowie voriges Zitat.

6. Herr Jost behauptet, dass das elektrische Feld keine ausreichende Zunahme der Anzahl der Leitungsionen herbeiführen könnte und eine solche keinen Zusammenhang mit dem thermischen Dissoziationsgrad $\left(N \cdot e^{-\frac{E}{T}}\right)$ aufweisen würde. Dieses Missverständnis beruht vielleicht auf der Annahme, dass beide Faktoren voneinander unabhängig wirken müssten. Im Falle der oben gekennzeichneten Möglichkeit eines Quantenmechanismus ist beides ersichtlicherweise unzutreffend. Hier würde die Anzahl der in der Feldrichtung wandernden Ionen von Null an zuerst proportional der Feldstärke ansteigen (= Ohmsches Gesetz!), um bei sehr hohen Feldstärken schliesslich quasi-exponentiell mit der Feldstärke zuzunehmen; die Temperaturabhängigkeit bleibt dabei dauernd jene eines Boltzmann-Faktors.

7. Herr Jost verneint die gleichzeitige Existenz eines makroskopisch-linearen Spannungsabfalls, im polarisierten festen Ionenleiter und einer Raumladung von ortsfesten Ionen eines bestimmten Vorzeichens, obgleich beide experimentell festgestellt sind (Einfrieren der Raumladung, Sondenmessungen). Das gleichzeitige Vorhandensein eines der Raumladung elektrisch äquivalenten Ionenstromes entgegengesetzten Vorzeichens bewirkt, dass innerhalb jedes makroskopischen Raumelementes dauernd die Gesamtladung Null vorhanden ist, was den linearen Spannungsabfall zur Folge hat und nicht das von Herrn Jost behauptete quadratische Gesetz.

8. Die von Herrn Jost befürwortete Anwendung thermodynamischer Betrachtungen auf die Gitterionenleitung ist an die Voraussetzung quasi-makroskopischer innerer Oberflächen der Lockerstellen gebunden; doch bestehen für die letztere nicht die mindesten Anhaltspunkte, so dass zwingende Rückschlüsse daraus nicht möglich sind.

9. Herr Jost berechnet einen mittleren Lockerstellenweg abgelöster Gitterionen von der Grössenordnung 1 cm, „was völlig ausgeschlossen" sein soll, obgleich diese Strecke unter Berücksichtigung eines „Umwegfaktors" von den tatsächlichen experimentellen Verhältnissen kaum allzu wesentlich abweicht. Die von ihm zugrunde gelegte Theorie der Gitterionenbeweglichkeit von Braunbek ist überdies nicht nur bisher in keinem Punkte experimentell belegt, sie enthält auch Annahmen von so erheblicher Unsicherheit[1]), dass die Grössen-

[1]) Siehe Z. Physik **45**, 869. 1927, sowie Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60, Abschn. 5. 1929.

ordnung der Gitterbeweglichkeit und damit auch das JOSTsche Ergebnis durchaus unsicher sind.

10. Herr JOST lehnt die Bezugnahme auf Fragen der gegenseitigen Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit fester Stoffe zu den Fragen der Ionenbeweglichkeit ab, weil es sich hierbei um Gleichgewichtsprobleme handle; das empirische Material zu diesen Fragen stützt sich indessen ausschliesslich auf Beobachtungen zur Kinetik der Mischungs- und Entmischungsvorgänge.

11. Das von Herrn JOST versuchte Bild zur Deutung des „Lockerionengliedes“ der Leitfähigkeitsformel (1) (Ionenketten zwischen Lockerstellen), kann — entgegen ausdrücklicher Behauptung — ohne die Annahme von Lockerionenbewegungen keinen elektrolytischen Massentransport verständlich machen.

12. Die Angabe des Herrn JOST, dass nach meinen Betrachtungen das longitudinale Ionenleitvermögen sehr dünner Schichten eine erhebliche Zunahme hätte aufweisen sollen und dass das Nichtauftreten dieser Zunahme beim α-AgJ nur durch die „ad hoc“ eingeführte Hypothese der „Kantenionen“ beseitigt werden sollte, ist unrichtig[1]). Die Frage nach einer Mitwirkung von „Kantenionen“ am Ionenleitvermögen ist zum ersten Male in Verbindung mit der numerischen Grösse der Ablösungsarbeiten E_{I}, E_{II} von (1) aufgetaucht[2]), somit zeitlich wie sachlich unabhängig von den späteren Messungen von JOST und BLÜH[3]).

13. Im Gegensatz zur ausdrücklichen Behauptung abnormer Festigkeitseigenschaften des α-AgJ durch Herrn JOST, haben TUBANDT und E. LORENZ[4]) trotz besonderer Überprüfung dieser Frage keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den anderen Silbersalzen finden können, worauf auch besonders hingewiesen wurde[5]).

14. Die Behauptung, ich hätte ursprünglich an einen Platzwechsel ausschliesslich an Lockerstellen gedacht, ist historisch unrichtig. Diese Annahme wurde zu heuristischen Zwecken ausdrücklich „versuchsweise“[6]) eingeführt, und besteht in dem eingangs gekennzeichneten empirischen Sinn für das damals benutzte Belegmaterial auch gegenwärtig unverändert zu Recht. Eine quantitative Unterscheidungs-

[1]) Vgl. Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60, Abschn. 6. 1929. [2]) A. SMEKAL, Z. techn. Physik **8**, 561, Abschn. 7. 1927. [3]) O. BLÜH und W. JOST, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 270. 1928. [4]) C. TUBANDT und E. LORENZ, Z. physikal. Chem. **87**, 513. 1914. [5]) Vgl. Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60, Abschn. 8. 1929. [6]) A. SMEKAL, Physikal. Ztschr. **26**, 707. 1925.

möglichkeit von „Lockerionen"- und „Gitterionenleitung" ist dann erst durch die von mir gegebenen Formeldarstellungen (1) ermöglicht worden.

15. Herr JOST behauptet, dass bereits durch die Diffusionsversuche von BRAUNE (1924) die Wanderung „aller" Gitterbausteine festgestellt war. Nachdem er später aber sagt, dass „neben dem Gittervorgang gleichzeitig auch noch ein Platzwechsel auf Lockerstellen stattfindet", der „natürlich auf Grund dieser Versuche nicht bestritten werden kann", muss es zumindest berechtigt gewesen sein, die Frage aufzuwerfen, ob man aus Diffusions- und Homogenisierungsversuchen schlechthin auf das Bestehen eines ausreichend wirksamen Gittervorgangs rückschliessen kann, wie es JOST und v. HEVESY und RIENÄCKER vor dem Bekanntwerden meiner Formeldarstellung (1) getan hatten.

16. Herr JOST sucht diese direkt nicht anerkannte Berechtigung durch eine für α-AgJ angestellte Rechnung zu widerlegen, nach der eine für Homogenisierungsversuche ausreichend grosse Gitterionenleitung neben der als Lockerionenleitung aufgefassten Leitfähigkeit des α-AgJ unbedingt bemerkbar sein sollte. Sie beruht indessen auf der in keiner Weise erforderlichen Voraussetzung, dass der Konzentrationsausgleich an jeder Stelle des Versuchskörpers von den inneren Grenzflächen aus ins Innere der ungestörten Gitterbereiche „schnell" erfolgt gegenüber dem Konzentrationsausgleich über makroskopische Strecken und ersterer ausschliesslich durch Gitterionenleitung erfolgen müsse; die makroskopischen Messungsergebnisse würden auch noch mit gleich „schnellem" Konzentrationsausgleich verträglich sein, wodurch das Ergebnis in die von mir ausgesprochene gegenteilige Behauptung übergeht. Unabhängig von jeder Rechnung ist die Berechtigung der letzteren jedoch auch aus der Tatsache zu entnehmen, dass die Homogenisierung bzw. Nichtentmischung von $NaCl + KCl$ bis zu 500° C herab sichersteht, d. h. dass Homogenisierungen noch bei (Gitterionen-) Leitvermögen von der Grössenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ auftreten können. Hierbei ist die zweifellose Unterstützung und Beschleunigung solcher Vorgänge durch eine millionenmal stärkere Lockerionenleitung (wie im Falle des α-AgJ) noch gar nicht in Rücksicht gezogen.

17. Die Angaben des Herrn JOST über die Berechenbarkeit des Ionenleitvermögens eines reinen Stoffes aus der Diffusionsgeschwindigkeit sind dahin berichtigend zu präzisieren, dass dies nur bei völliger oder wenigstens angenäherter Gleichheit des Indicatorions mit den

Eigenionen einwandfrei möglich ist, und von mir auch nur in diesem Umfange herangezogen wurde.

18. Herr Jost sucht meine Betonung des Reaktionscharakters der zu Mischkristallbildung führenden Homogenisierungsvorgänge durch makroskopisch-energetische Erwägungen als quantitativ belanglos hinzustellen. Abgesehen davon, dass die prinzipielle Bedeutung dadurch nicht geschmälert werden könnte, ist die bereits mehrfach festgestellte Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration gleichbedeutend mit einer dauernden Änderung dieser Grösse während des Konzentrationsausgleichs und somit ein Beleg dafür, dass die Homogenisierungsvorgänge molekular-energetisch den stationären Diffusionsvorgängen keineswegs gleichzusetzen sind.

19. Als zwingender Beweis dafür, dass diese Verschiedenheit sich bis auf die Herkunft der diffundierenden Teilchen — aus dem Kristallgitter bzw. aus den Lockerstellen — erstrecken kann, wurden die Entmischungsvorgänge an $NaCl + KCl$ im Gebiet der Mischungslücke genannt[1]) — Herr Jost hat ihn nicht erwähnt und nicht widerlegt.

20. Zur Widerlegung der Kantenionendeutung des *α-AgJ*-Leitvermögens lässt Herr Jost nur eine zwei- bis dreimal grössere Abtrennungsarbeit der Ebenenionen als der Kantenionen bei diesem Stoff als plausibel zu. Nach den empirischen Leitfähigkeitsdaten[2]) könnte hier jedoch ebenso gut das Zehn- bis Fünfzehnfache in Betracht kommen, womit sich das Gegenteil ergibt.

21. Das grosse Rekristallisationsvermögen des *α-AgJ* soll nach Herrn Jost auf Gitterionenleitung hindeuten. Es ist jedoch zwingend nachgewiesen worden, dass die Rekristallisation von Ionenleitern bereits im Gebiet der Lockerionenleitung auftritt[3]); ausserdem wächst das Rekristallisationsvermögen mit abnehmendem Temperaturkoeffizienten der Ionenleitung. Das Rekristallisationsvermögen kann also nicht als unabhängiges Argument zugunsten einer vorherrschenden Gitterionenleitung des *α-AgJ* dienen.

22. Entgegen der Darstellung des Herrn Jost besteht (nach Punkt 6) kein Grund, die Lockerstellenbildung gerade beim *α-AgJ* als

[1]) Vgl. Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60, Abschn. 7. 1929. [2]) Vgl. Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60, Tabelle 2. 1929. [3]) Aus meinen Versuchen an natürlichem Blausalz (Wien. Anz. 1927, S. 46) folgt z. B., dass Steinsalz bereits bei Zimmertemperatur rekristallisiert, d. h. 500° unterhalb des Beginns merklicher Gitterionenleitung.

thermisch bedingt anzusehen und daraus die Notwendigkeit eines grossen Temperaturkoeffizienten für das Leitvermögen dieses Stoffes anzunehmen.

23. Entgegen der Behauptung des Herrn Jost ist die Metallfadenbildung in verschiedenen festen Ionenleitern von mir als ein Argument gegen eine Lockerionenleitung nicht angeführt worden; sie wurde aber mit einer möglichen Lockerstellenwanderung der Gitterionen in Verbindung gebracht (siehe oben, 1. und 9.), also durchaus im Einklang mit der Lockerstellenkonzeption. Sollte die Metallfadenbildung z. B. mit einem bestimmten Schwellenwert der Gitterionenleitung zusammenhängen, dann könnte für die bei *α-*Ag_2S abweichend vom *α-AgJ* und *α-CuJ* beobachtete Metallfadenbildung ohne Schwierigkeit eine folgerichtige Deutung gegeben werden.

Von einer Besprechung weiterer Einzelheiten kann angesichts der Fülle der bereits besprochenen wohl abgesehen werden. Die vorstehenden Punkte 1 und 2 beziehen sich auf die einleitenden Angaben der Ausführungen des Herrn Jost, Nr. 3 bis 7 auf seine Betrachtungen über die Ionenbeweglichkeit, Nr. 8 bis 10 auf den Abschnitt „Gitterionenleitung", Nr. 11 bis 23 auf den Abschnitt „Lockerionenleitung". Die Sätze der „Zusammenfassung" der Jostschen Veröffentlichung werden durch die Punkte 2, 4, 5, 6 und 8 betroffen und widerlegt.

Über die Stabilitätsverhältnisse der ausgezeichneten sowie der untergeordneten Konfigurationen.

Von

A. F. Richter.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 29.)

Auf Grund der Stabilitätsverhältnisse der ausgezeichneten Konfigurationen und der LESSHEIM-SAMUELschen Modifizierung der BOHR-STONERschen Untergruppenteilung wird der Gang der Ablösearbeiten sowohl der ersten wie der zweiten Stufe qualitativ gut verständlich gemacht. Umgekehrt wird hierdurch das genannte Schema gestützt.

Die ausgezeichneten Konfigurationen werden in drei Klassen nach der Struktur der Aussenschale[1]) eingeteilt. Erstens sind es die Konfigurationen der Edelgase. Nachher folgen die durch Zuwachs der Zentralladung stabilisierten Achtzehnerschalen des unstabilen diamagnetischen *Ni*[2]) und *Pd*, denen die gekoppelte Zweierschale an die Seite zu stellen ist, schliesslich die Restkonfigurationen, die mit der Untergruppenteilung der Valenzelektronen eng zusammenhängen.

Als Kriterien der Stabilitätsverhältnisse werden hier lediglich die Ionisationsspannungen herangezogen.

Falls die erwähnten in der Folge der Elemente herausgebildeten Achtzehnerschalen durch Zuwachs von Z um zwei beide stabil werden, der Stabilitätsunterschied also verwischt wird, erfolgt der Gang der Ablösearbeiten der Valenz-, sowie auch der Rumpfelektronen im Sinne der Radiusveränderung, also ähnlich wie bei den Konfigurationen der ersten Klasse. Bei dem Element *Ce* ($Z=58$) setzt die Nachbesetzung der inneren 14 Elektronen fassenden Schale 4_4 ein, was zur erheblichen Kontraktion Anlass gibt und ausserdem eine Störung der Symmetrie des die Aussenschale bildenden Oktetts verursacht. Diese führt schliesslich bei dem mittleren Gliede der Ceriden[3]), dem symmetrischen *Gd*, zur Desintegration des Oktetts, falls man

[1]) H. GRIMM, Z. physikal. Chem. **98**, 353. 1921. [2]) L. R. INGERSOLL, Phys. Rev. **25**, 114. 1925. [3]) G. v. HEVESY, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues. 1927.

mit den Autoren[1]) dem Gd die symmetrische Konfiguration, die auf Grund der Zuordnung des Terms mit der kleinsten inneren Quantenzahl j dem Normalzustand des Atoms basiert, zuschreibt. Diese Desintegration — ein Novum in dem Ausbau der Elemente — wird beim Hf, wo bereits die Besetzung der Zwischenschale 5_3 fortgeht, wettgemacht. Es liegt ganz im Sinne dieser Betrachtungen, wenn man annimmt, dass der ausgeprägte Einfluss der Lanthanidenkontraktion auf die vollbesetzte Achtzehnerschale des Platins noch bestehen bleibt, da sie von Haus aus eine niedrigere Symmetrie, die Stabilität eine niedrigere Ordnung aufweist. Da die Störung der Symmetrie mit der Herabsetzung der Abschirmungsfähigkeit einhergeht, erscheint die in der Folge der Elemente bei Hg ausgebildete Zweierschale im Einflussbereich inniger als je mit der Achtzehnerschale verbunden. Dies offenbart sich ganz eigenartig im Verhalten der Ablösespannungen bei den Elementen, wo die gekoppelte Zweierschale, die $(18+2)$-Schale, durch Zuwachs von Z um zwei Ladungen an Stabilität gewinnt; es tritt die vom Verfasser[2]) wahrscheinlich gemachte Umkehr im Gange der stufenweisen Ablösearbeiten bei Pb und Bi in bezug auf Sn und Sb ein. Denn die Achtzehnerschale des $Au^{\cdot}$ erreicht trotz des grossen Zuwachses an Z immer nicht die nötige Stabilität. Weiter setzt man voraus die Verminderung der Stabilität des Oktetts von Nt[2]).

Auf Grund dieser Stabilitätsverhältnisse und deren Einflüsse auf die Ablösearbeiten darf man wohl die der Zusammenstellung von G. Joos[3]) entnommenen, in der Fig. 1 graphisch dargestellten Ablösearbeiten direkt zur Prüfung der Untergruppenteilung der Valenzelektronen heranziehen.

Die Kurve zeigt ausser den in ihrer Bedeutung längst bekannten Maxima des Oktetts bzw. der Zweierschale des He und der Teiluntergruppe n_{11} $(n \geqq 2)$ einen — auch in den weiteren Perioden bestehenden — Anstieg von C zum N, was wohl der Stabilität der symmetrischen Konfiguration zuzuschreiben ist, eventuell auf diese hinweist. In diesem Zusammenhang sei noch die Farblosigkeit des NO, sowie das Ausbleiben seiner Polymerisation, die erst bei tiefen Temperaturen bemerkt wird, hervorgehoben. Der Abfall der Ablösearbeit bei O wird dadurch erklärt, dass man der Teiluntergruppe n_{22}, welche durch

---

[1]) H. Lessheim und R. Samuel, Z. Physik **40**, 220. 1927. **42**, 614. 1927.
[2]) A. F. Richter, Z. physikal. Chem. **135**, 444. 1928. [3]) G. Joos, Handbuch der Experimentalphysik (Wien-Harms), Bd. 23, 1929.

die Umgruppierung der Elektronen entsteht, eine geringere, wenn auch nicht zu verschiedene Stabilität zuschreibt. Der Anstieg der Ablösearbeit bei F — falls man das 2_{21}-Elektron betrachtet — wird durch dessen Abschirmung durch die abgeschlossene Teiluntergruppe 2_{22} recht verständlich. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich, wie bei dem zwei- und dreiwertigen *Co*: das dritte Valenzelektron wird der elektrovalenten Funktion erst dann fähig, nachdem die abschirmende Teiluntergruppe beansprucht wurde.

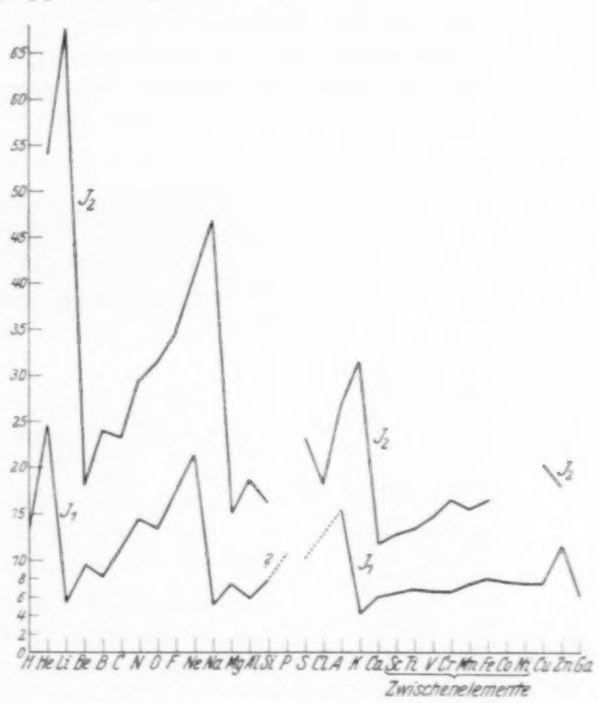


Fig. 1.

Es liegt kein Grund vor, nicht dieselben Verhältnisse auch in der zweiten kleinen Periode vorauszusetzen. Graphisch liesse sich der wahrscheinliche Wert der ersten Ionisationsstufe von *Cl* zu 12·8 Volt bestimmen.

Die Deutung der Kurve der zweiten Ionisationsstufe bietet keine Schwierigkeiten, falls man sich vergegenwärtigt, dass das einwertige Ion die Konfiguration des neutralen vorangehenden Elements annimmt.

Der Anstieg der Kurve der zweiten Ionisationsstufe bei *Cr*, wo es sich um Ablösung des Elektrons von der symmetrischen Konfiguration handelt, erscheint verständlich.

Dennoch erscheint die Ablenkung der J_2-Kurve von dem geradlinigen Verlauf der J_1-Kurve zwischen *O* und *Ne* bei *Cl* — im Vergleich zum *F* — etwa fünfmal grösser; dieses Verhalten erscheint etwas unerwartet, aber eine Aussage hierüber — die Realität des Abfalls vorausgesetzt — kann sich wohl erübrigen, da die erste Ionisationsstufe des *Cl* sowie die entsprechenden Ablösearbeiten des *Br* und *J* nicht bekannt sind. Sonst wäre unter diesen Verhältnissen das Aufheben der Stabilität der n_{22}-Gruppe mit grösserer Hauptquantenzahl ($n \geqq 3$) zu erwägen.

Brünn, Juli 1929.

Über die Kristallstruktur der Mischkristallreihe CuJ—AgJ.

Von

Gulbrand Lunde und P. Rosbaud.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 29.)

Die Feststellung von BARTH und LUNDE, dass CuJ und AgJ bei gewöhnlicher Temperatur eine lückenlose Mischkristallreihe vom Zinkblendetypus bilden, wird röntgenographisch an Hand von Präparaten, die von E. REICHEL durch Kristallisation aus Lösungen erhalten wurden, bestätigt.

Die vorliegende Mitteilung stellt die Ergänzung einer Arbeit von TOM. BARTH und GULBRAND LUNDE[1]) dar, in welcher die Kristallstruktur einer Serie von Mischkristallreihen, die im Mineralogischen Institut der Universität Oslo experimentell untersucht wurden, mitgeteilt wurden.

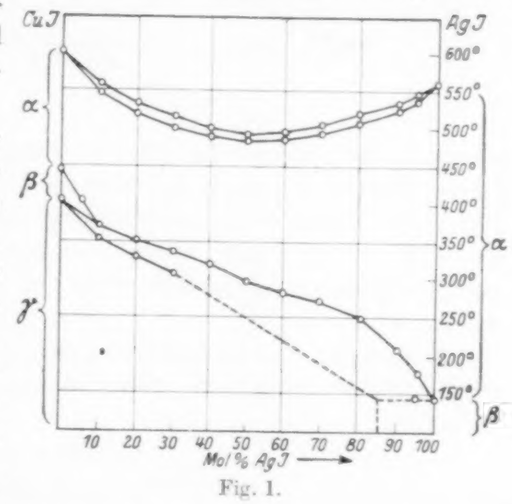


Fig. 1.

Die Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide wurden von E. REICHEL[2]) untersucht. Nach seinem Befund sollte man aus jodwasserstoffsaurer Lösung zwei Typen von Mischkristallen erhalten, nämlich eine γ-Mischkristallreihe, bestehend aus einer isomorphen Mischung von α-AgJ und γ-CuJ und eine β-Mischkristallreihe, wahrscheinlich bestehend aus β-AgJ und β-CuJ. Die Existenzgebiete der einzelnen Bestandteile gehen aus Fig. 1, die das Zustandsdiagramm CuJ—AgJ nach E. QUERCIGH[3])

[1]) TOM. BARTH und GULBRAND LUNDE, Beiträge zur Kenntnis der Mischkristalle (Z. physikal. Chem. **122**, 293. 1926). [2]) E. REICHEL, Beiträge zur Kenntnis der Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide (Monatsh. Chem. 46, 355. 1925). [3]) E. QUERCIGH, Rendiconti R. Accad. Lincei (5) **23**, 446, 711, 825. 1914.

darstellt, hervor. BARTH und LUNDE[1]) haben in ihrer Arbeit gezeigt, dass *CuJ* und *AgJ* bei gewöhnlicher Temperatur eine lückenlose Mischkristallreihe des Zinkblendetypus darstellen (Fig. 2). Die beiden Autoren haben damals bereits darauf hingewiesen, dass ihre experimentellen Befunde mit den Angaben von E. REICHEL nicht vollständig im Einklang stehen. Es wurden deshalb Röntgenaufnahmen der Präparate von E. REICHEL, die von Herrn Hofrat Prof. Dr. F. EMICH liebenswürdigerweise für diesen Zweck zur Verfügung

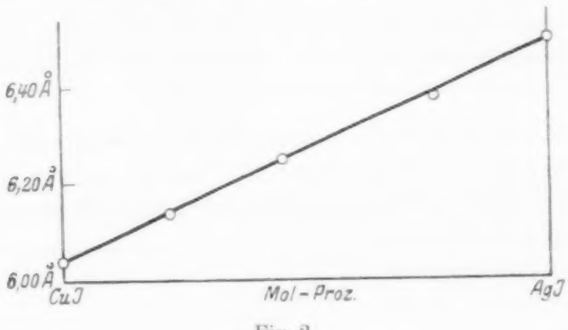


Fig. 2.

gestellt wurden, hergestellt. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen dieser Präparate konnten vor etwa 3 Jahren im Mineralogischen Institut der Universität Oslo durch Entgegenkommen des Direktors, Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT, gemacht werden. Die Auswertung der Aufnahmen wurde damals zurückgestellt und soll im folgenden mitgeteilt werden.

E. REICHEL hat im ganzen sieben verschiedene Präparate von Mischkristallen dargestellt. Ihre Zusammensetzung ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

Präparat Nr.	Prozent *AgJ*
1	88·85
2	79·68
3	73·60
4	52·90
5	39·51
6	13·78
7	11·10

Aus den optischen Untersuchungen dieser Mischkristalle kommt er zu dem bereits erwähnten Ergebnis. Bezüglich der Einzelheiten

[1]) BARTH und LUNDE, loc. cit., S. 299.

sei hier auf das Original (loc. cit.) verwiesen. Ein Vergleich der Röntgenaufnahmen der REICHELschen Präparate mit denen von BARTH und LUNDE ergab, dass auch bei diesen Präparaten in sämtlichen Fällen einheitliche Mischkristalle vom Zinkblendetyp vorlagen. Auf eine Ausrechnung der Gitterdimensionen wurde verzichtet, da BARTH und LUNDE ohnehin gezeigt haben, dass die Identitätsperioden sich in diesem System mit genügender Genauigkeit linear mit der Zusammensetzung in Molprozenten ändern. Die Mischkristallreihe *AgJ—CuJ* stellt demnach eine isomorphe Reihe des γ-Typs dar. Hexagonale β-Mischkristalle konnten in keinem einzigen Falle gefunden werden. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die stärksten Reflexionslinien der hexagonalen β-Modifikation mit denen der Zinkblendemodifikation koinzidieren. Ein Vergleich der Intensitäten ergibt jedoch keine Anhaltspunkte für eine Annahme der gleichzeitigen Gegenwart der hexagonalen Modifikation.

Stavanger, Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie.

Die photochemische Vereinigung von $H_2 + Cl_2$ bei niedrigen Drucken.

Von

A. Trifonoff †[1][2].

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 29.)

In der vorliegenden Arbeit ist die Reaktion $H_2 + Cl_2$ beim Druck von $p = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}8$ mm Hg und für den Fall des äquimolekularen Gemisches untersucht worden. Beim Druck $p > 0{\cdot}2$ mm ist das Gesetz $\frac{w}{p_2} = \text{const}$ befriedigt, wo w die Geschwindigkeit der Reaktion ist. Bei den Drucken $p < 0{\cdot}2$ geht die Reaktion gar nicht vor sich, oder aber viel langsamer und nach einem ganz anderen Gesetz als bei $p > 0{\cdot}2$. Die verschiedene Feuchtigkeit der Gase ändert die gefundenen Grenzen nicht. Man kann nicht für ganz bewiesen halten, dass das Fett, mit welchem die Hähne geschmiert sind, für die Erscheinung des Reaktionsaufhörens unwesentlich ist.

In der vorhergehenden Arbeit[3]) wurde vom Verfasser festgestellt, dass die photochemische Ausbeute der Reaktion $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ bei

[1]) Die Arbeit ist teilweise mit Rjabinin ausgeführt worden.

[2]) A. Trifonoff ist im August 1929 gestorben. Die russische Wissenschaft hat in seiner Person einen begabten jungen Gelehrten verloren. Ein Mensch von sehr schwacher Gesundheit, hat er seine Kräfte bei der Arbeit eingesetzt, deren Resultate hier veröffentlicht werden. Er wollte die Arbeit nicht lassen, bis er sich von der Realität der von ihm entdeckten Tatsache des vollen Aufhörens der photochemischen Bildung von HCl unter einem bestimmten Grenzdruck überzeugte. Trifonoff selbst hielt seine Arbeit nicht für beendigt, aber als ich nach seinem Tode die Beobachtungsprotokolle durchsah, bin ich zu dem Schluss gekommen, dass nur die ungewöhnliche wissenschaftliche Strenge, mit welcher Trifonoff seine Untersuchungen betrachtete, die Veröffentlichung der Ergebnisse seiner jahrelangen Arbeit verhindert hat. Deshalb habe ich mich entschlossen, die vorliegende Arbeit zu veröffentlichen. Die von Trifonoff beobachtete Erscheinung ebenso wie die von Sprenger entdeckte Erscheinung des Aufhörens der Dissoziation von N_2O_5 stellen, meiner Meinung nach, Tatsachen von ausserordentlicher Bedeutung dar. Sind diese Tatsachen richtig, so muss die ganze chemische Kinetik, die alte, wie auch die Kettenkinetik auf ganz neuen Grundlagen aufgebaut werden. Ich erlaube mir zu behaupten, dass die Beobachtungen von Sprenger und Trifonoff uns die Unvollständigkeit der atomistischen Vorstellungen und die Notwendigkeit der Anwendung der neuen Wellenmechanik auf die Chemie beweisen werden. Man muss aber selbstverständlich sich alle Mühe geben, um die Sprengerschen sowie auch die Trifonoffschen Beobachtungen eindeutig zu beweisen. G. Rjabinin, der in der letzten Zeit Trifonoff in seiner Arbeit und mir beim Zusammenstellen der letzteren geholfen hat, wird die Untersuchung der Trifonoffschen Erscheinung fortsetzen, wobei er zunächst versuchen wird, das Gefäss vom Fettdampf, der bei dem Verstorbenen immer Zweifel hervorrief, zu befreien. *N. Semenoff.*

[3]) A. Trifonoff, Z. physikal. Chem. (B) **3**, 195. 1929.

niedrigen Drucken vom Durchmesser d des Gefässes abhängt, und zwar d^2 proportional ist. Diese Erscheinung erklärt sich durch den Abbruch von Reaktionsketten an den Gefässwänden und entspricht der von SEMENOFF aufgestellten theoretischen Formel

$$n = C d^2 [H_2][Cl_2], \tag{1}$$

wo n die Quantenausbeute, C ein Proportionalitätskoeffizient, $[H_2]$ und $[Cl_2]$ die Partialdrucke von H_2 und Cl_2 sind. Gemäss dieser Formel muss die Quantenausbeute mit der Verminderung des Partialdruckes von H_2 und Cl_2 abnehmen, was mit den qualitativen Resultaten der MARSCHALLschen Versuche im Einklang ist. Die Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt hat, bestand in einer quantitativen Prüfung der Formel (1).

Die Versuche sind mit äquimolekularem Gemisch durchgeführt worden. Die Methode der Darstellung der Gase, die Versuchsanordnung und die Messmethoden waren dieselben wie in der früheren Arbeit. Nur das Reaktionsgefäss und das Manometer wurden modifiziert. Das Reaktionsgefäss war aus Jenaer Glas und stellte einen Zylinder vom Durchmesser 4·5 cm und einer Länge von 15 cm dar; von beiden Seiten war es mit planparallelen Gläsern bedeckt, die mit dem zylindrischen Teil verkittet waren. An der unteren Seite des Gefässes war ein breites Probierröhrchen angekittet, welches man in flüssige Luft eintauchte, um in dieser Weise Chlor und das bei der Reaktion entstehende HCl kondensieren zu können. An der oberen Seite des Gefässes war ein Ansatz angebracht, der (durch einen Hahn) mit dem das Gemisch enthaltenden Ballon und LANGMUIRschen Pumpen verbunden war. Zwei mit Hähnen versehene Ausführrohre führten zu den Manometern: das eine war ein Schwefelsäure-, das andere ein Quecksilbermanometer von MAC LEOD. Der Versuch bestand in folgendem. Das bis zum Druck kleiner als 10^{-4} evakuierte Gefäss war mit dem Gemisch bis zum nötigen Druck gefüllt, der näherungsweise mit dem Schwefelsäure-Manometer gemessen wurde. Ferner wurde Chlor mit Hilfe der flüssigen Luft kondensiert und im Mac Leod der Druck des Wasserstoffs $[H_2]_0$ gemessen. Dann wurde die flüssige Luft weggenommen und der Apparat blieb $^1/_2$ Stunde lang stehen bis zur vollen Vermischung der Gase. Dann wurde das Gemisch belichtet durch ein der Achse des Apparats paralleles Lichtbündel von einer Kohlenbogenlampe (die Konstanz der Lichtintensität wurde mittels eines Amperemeters kontrolliert).

Nach einer Zeit Δt nach dem Beginn der Belichtung wurde die Bogenlampe ausgeschaltet und Chlor wurde mit dem erhaltenen HCl mit Hilfe der flüssigen Luft kondensiert; ferner wurde mit dem Mac Leod der Druck des restlichen Wasserstoffs bestimmt. Die Differenz der beiden Messungen $\Delta H_2 = [H_2]_0 - [H_2]$ bestimmte offenbar die Menge des in Reaktion getretenen Wasserstoffs. Der Druck des erhaltenen Chlorwasserstoffs ΔHCl war offenbar $= 2\,\Delta H_2$.

Die Grösse $\frac{\Delta H_2}{\Delta t}$ stellt die mittlere Geschwindigkeit w der photochemischen Reaktion während der Zeit Δt dar.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit sich mit der Zeit ändert und dabei bei verschiedenen Anfangsdrucken des Gemisches verschieden ist, wurden die Kurven der Abhängigkeit zwischen w und t im voraus bestimmt. Es ergab sich 1., dass unter den Bedingungen des Versuchs keine Induktionszeit beobachtet wird und 2., dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der ersten 10 Minuten beim Druck kleiner als 0·4 mm und im Laufe der ersten 5 Minuten beim Druck von 0·4 bis 0·7 praktisch konstant ist (die dabei erhaltene HCl-Menge übertrifft nicht 10%). Dadurch ist die rationelle Wahl der Belichtungszeit Δt bei verschiedenen Drucken gegeben. Dabei kann man die Grösse $w = \frac{\Delta H_2}{\Delta t}$ mit genügender Genauigkeit als Mass der Reaktionsgeschwindigkeit, die dem Anfangsdruck des Gemisches entspricht, betrachten.

Die Tabelle 1 gibt die Zusammenfassung der Beobachtungen, die mit zwei verschiedenen Gemischen und demselben Mac Leod mit den Konstanten $8{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ durchgeführt waren. In der ersten Spalte sind die Belichtungszeiten Δt angeführt, in der zweiten die Angaben des Mac Leod vor und in der dritten nach der Belichtung (in Millimeter Hg) angeführt, in der vierten $\Delta[H_2]$ in Millimeter Hg, in der fünften die Grösse $w' = 10\,w = 10\,\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$, in der sechsten die Grösse $\frac{w'}{H_2^{\,3}} = k$.

Das Resultat der Messungen ist folgendes: 1. Im Intervall von $[H_2] = 0{\cdot}22$ bis $[H_2] = 0{\cdot}73$ ist die Geschwindigkeit der Reaktion w proportional $[H_2]^3$ oder (da das Gemisch in allen Fällen äquimolekular war und der Gesamtdruck p des Chlors und des Wasserstoffs $= 2\,[H_2]$) proportional p^3. Die Abweichungen der Grösse w von den Konstanten mittleren Wertes erklären sich durch die geringe Genauigkeit der Druckmessungen und durch die nicht vollkommene Konstanz

Tabelle 1.

Δt	$[H_2]_0$ h mm Mac Leod	$[H_2]_0$ p mm Hg	$[H_2]$ h mm Mac Leod	$[H_2]$ p mm Hg	$\Delta[H_2]$ mm Hg	$w' = 10 \frac{\Delta H_2}{\Delta t}$	$k = \frac{w'}{[H_2]_0^3}$
10	38	0·127	38	0·127	0	0	0
10	60	0·318	58·5	0·302	0·016	0·016	0·50
10	49·5	0·216	49·5	0·216	0	0	0
10	56·5	0·282	55·0	0·267	0·015	0·015	0·64
10	56·0	0·274	54·5	0·263	0·014	0·014	0·66
10	91	0·730	76	0·510	0·220	0·220	0·56
10	72·5	0·465	66	0·385	0·080	0·080	0·80
10	68	0·408	65	0·372	0·036	0·036	0·53
10	84	0·682	75	0·497	0·125	0·125	0·52
3	71	0·446	70	0·433	0·013	0·043	0·48
10	67	0·397	64	0·363	0·034	0·034	0·54
10	73	0·471	67	0·397	0·074 (?)	0·074	0·70
3	67	0·394	66	0·385	0·012	0·040	0·63
10	78	0·538	69·5	0·427	0·111 (?)	0·111	0·70
10	60	0·318	58·8	0·305	0·013	0·013	0·40
10	53·5	0·253	52·5	0·243	0·010	0·010	0·62
3	77	0·525	75	0·494	0·093	0·093	0·64
2	80	0·587	78·5	0·545	0·110	0·110	0·60
10	50·5	0·225	50·5	0·225	0	0	0
10	61	0·329	59	0·308	0·021	0·021	0·57
10	49	0·212	49	0·212	0	0	0
10	53	0·248	52	0·239	0·009	0·009	0·59
60	41	0·150	41	0·150	0	0	0
10	50	0·22	50	0·22	0	0	0

der Lichtintensität. 2. Beim Druck von H_2 kleiner als 0·21 oder $p < 0·42$ mm geht die photochemische Reaktion gar nicht vor sich oder (wenn man die geringe Genauigkeit der Messungen in Betracht

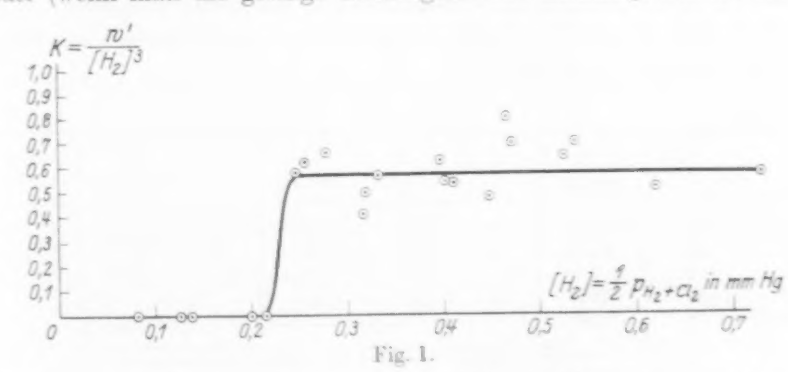


Fig. 1.

zieht) w erfährt eine scharfe Abnahme beim Übergang vom Druck $[H_2] > 0·21$ zum Druck $[H_2] < 0·21$.

Diese Resultate sind auf der Fig. 1 graphisch dargestellt. Was aber das erste Resultat betrifft, so erscheint es als eine direkte Folge

der Theorie. In der Tat ist die Geschwindigkeit jeder photochemischen Reaktion $w = AJ_{abs}n$, wo A ein Proportionalitätskoeffizient, J_{abs} die Menge des in der Zeiteinheit absorbierten Lichts und n die Quantenausbeute sind. Da das Licht vom Chlor absorbiert wird, so ist $J_{abs} = BJ[Cl_2]$, wo B ein gewisser Koeffizient und J die Intensität des einfallenden Lichts bedeuten. Daraus erhalten wir mit Rücksicht auf die Gleichung (1) bei konstantem S

$$w = k'[H_2][Cl_2]^2 \tag{2}$$

oder für das äquimolekulare Gemisch, wo $[Cl_2] = [H_2] = \frac{p}{2}$

$$w = k'[H_2]^3 = \frac{k'}{8} p^3. \tag{3}$$

Was aber das zweite Resultat — das Aufhören der Reaktion bei Drucken $p < 0{\cdot}22$ mm — anbelangt, so war diese Erscheinung ganz unerwartet und unverständlich. Die Empfindlichkeit des Mac Leod war sehr klein, und bei Drucken, die ein wenig grösser als 0·2 mm *Hg* waren, war die Differenz der Mac Leod Ablesungen nur 1 bis 2 mm bei einer Genauigkeit von 0·25. Diese sehr geringe Empfindlichkeit des Manometers konnte einen Zweifel an der Realität der Erscheinung des Reaktionsaufhörens hervorrufen. Darum wurde ein neuer Mac Leod angefertigt mit bedeutend grösserer Empfindlichkeit (Konstante $1{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$), mit dessen Hilfe die Kurven der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit ermittelt wurden. Diese Messungen wurden ganz in derselben Weise wie früher ausgeführt, aber anstatt eines Versuchs wurden eine Reihe von Versuchen mit demselben Gemisch ausgeführt.

Tabelle 2.

t	$[H_2]$ mm Mc L.	$[H_2]$ mm Hg	t	$[H_2]$ Mac Leod	$[H_2]$ mm Hg	t	$[H_2]$ Mac Leod	$[H_2]$ mm Hg
0	157	0·383	0	127	0·251	0	123	0·235
10	142	0·313	10	124	0·237	10	121	0·229
30	132	0·271	20	122	0·232	30	121	0·229
60	126	0·247	40	122	0·232			
90	126	0·247						

t	$[H_2]$ Mac Leod	$[H_2]$ mm Hg	t	$[H_2]$ Mac Leod	$[H_2]$ mm Hg
0	118	0·216	0	108	0·181
10	117	0·212	10	108	0·181
40	117	0·212			

In der Tabelle 2 sind die entsprechenden Ergebnisse angeführt. Sie sind in der Fig. 2 durch die Kurven dargestellt, die die Druckabnahme des Wasserstoffs mit der Zeit illustrieren. Man sieht, dass bei Drucken kleiner als 0·2 mm H_2 die Reaktion nur bis zu einer gewissen Grenze geht, die desto höher liegt, je grösser der Anfangsdruck

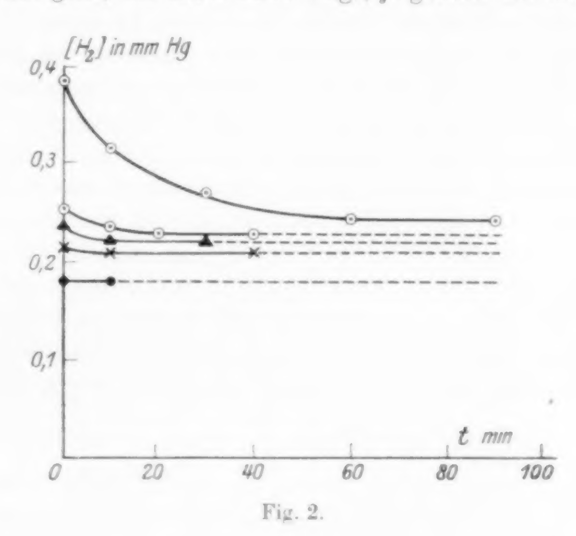


Fig. 2.

des Gemisches ist. Bei Drucken tiefer als 0·2 geht sie überhaupt nicht vor sich. Die in dieser Weise erhaltene Grenze stimmt gut mit der Grenze 0·21 überein, die in der vorhergehenden Versuchsreihe erhalten wurde. Bestimmt man die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion w für alle fünf Kurven (siehe Tabelle 3) und trägt man die Grösse $\frac{w}{p^3}$ als Funktion des Druckes auf, so erhält man die Kurve der Fig. 3.

Tabelle 3.

Δt Bel.	$[H_2]_0$		$[H_2]$		$\Delta[H_2] = w'$	$k = \frac{w'}{[H_2]^3}$
	h mm Mc L.	p mm Hg	h Mac Leod	p mm Hg		
10	157	0·383	142	0·313	0·070	0·070
10	127	0·251	124	0·237	0·014	0·014
10	123	0·235	121	0·226	0·009	0·009
10	118	0·216	117	0·212	0·004	0·004
10	108	0·181	108	0·181	0	0

Wir sehen, dass diese Kurve, die die Abszisse unter einem grossen Winkel schneidet und keine Tendenz zur asymptotischen Annäherung an 0 zeigt. Alle diese Tatsachen sprechen für die Realität der vom Verfasser gefundenen Erscheinung.

Es sei bemerkt, dass in einem Versuch das zur Schmierung der Hähne dienende Vaselin zufällig in den Apparat gelangt war. Da das Hahnfett immer Bedenken beim Verfasser hervorrief, entschloss er sich, den Versuch unter solchen zufällig erhaltenen Bedingungen durchzuführen. Es ergab sich dabei ein vom früheren ganz verschiedenes Resultat. Die Reaktion ging bis 5 mm überhaupt nicht vor sich, während bei 5 mm eine Explosion auftrat, was früher bei der

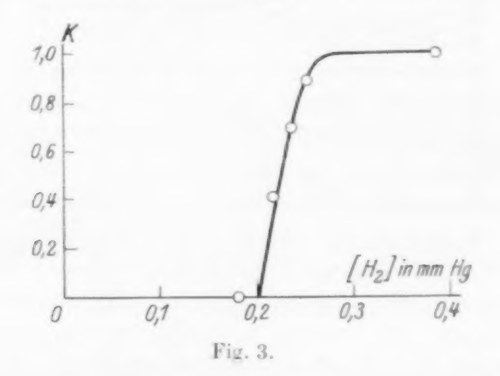


Fig. 3.

angewandten Lichtintensität niemals beobachtet wurde. Nachdem aber der Apparat gewaschen und der Versuch wiederholt wurde, erhielt man die früheren Resultate. Bei der zweiten Reihe waren die Hähne mit Ramsauerfett schwach geschmiert. Der Verfasser war aber nie von Bedenken frei, dass die erhaltenen Erscheinungen in irgendeiner Weise mit den Dämpfen des Fettes oder den Produkten ihrer Reaktion mit Chlor verknüpft sind. Man konnte zunächst vermuten, dass Chlor bei niedrigen Drucken mit dem Fett so schnell reagiert, dass gerade im Augenblick der Belichtung des Gemisches das freie Chlor ganz fehlt. Mehrere Messungen des Druckes vor und nach dem Ausfrieren des Chlors haben aber gezeigt, dass das Gemisch bei niedrigen Drucken keine Änderung seiner Zusammensetzung erfährt. Es bleibt freilich noch die Möglichkeit übrig, dass Cl_2 sich mit dem Fett verbindet unter Bildung eines flüchtigen Produkts, wobei jede Chlormolekel eine Molekel dieses Produkts ergibt. Der ganze Gang der Erscheinung widerspricht aber dieser Vorstellung.

Es sei noch bemerkt, dass der Druck, bei welchem das Aufhören auftritt, von der Feuchtigkeit des Gemisches unabhängig ist. Das mittels mehrfachen Durchschickens durch Schwefelsäure getrocknete Gemisch und das absichtlich befeuchtete Gemisch haben dieselben Resultate geliefert. Da die Versuche nur mit äquimolekularen Gemischen ausgeführt waren, so kann nicht gesagt werden, was das Aufhören der Reaktion hervorruft — die Verminderung des Gesamtdruckes oder die Verminderung des Cl_2-Druckes oder des H_2-Druckes. Der Verfasser meinte, dass das Aufhören hauptsächlich von der Verminderung des Chlordruckes abhängt[1]). Vom theoretischen Standpunkt ist die erhaltene Erscheinung ebensowenig verständlich. Äusserlich ist sie der Erscheinung des Restdruckes bei Verbrennung von Schwefel und Phosphor sehr ähnlich, denn diese Reaktion hört ebenfalls auf, wenn ein bestimmter minimaler Restdruck erreicht ist. Hier sind aber die Ursachen der Erscheinung klar und bestehen in dem Übergang von einer äusserst langsamen stationären Reaktion in eine nichtstationäre selbstbeschleunigte Reaktion. Gemäss der Kettentheorie ist die Reaktionsgeschwindigkeit $w = \frac{n}{1-a}$ bei kleinem n und $a < 1$ sehr klein. Beim Erreichen des Wertes $a = 1$ hört die Geschwindigkeit w auf, stationär zu sein und wächst automatisch an (a ist eine Funktion des Druckes und deshalb bestimmt die Gleichung $a = 1$ den Restdruck p_r). Im Falle der photochemischen Reaktion $H_2 + Cl_2$ bleibt aber die Ge-

[1]) Im März erschien die Arbeit von ROLLEFSON (J. Amer. Chem. Soc. **51**, 770. 1929) über die photochemische Reaktion $H_2 + Cl_2$ bei niedrigen Drucken. Dieser Verfasser änderte die Konzentration $[H_2]$ von 0·007 bis 1 mm, wobei er die Konzentration $[Cl_2]$ konstant hielt = 1·4 und 12 mm *Hg*. Es wurde von ihm kein Aufhören der Reaktion beobachtet, aber nach seinen Daten war die Reaktionsgeschwindigkeit dem Partialdruck $[H_2]$ proportional. Die Ergebnisse dieser Arbeit widersprechen den TRIFONOFFschen Daten gar nicht, denn das Aufhören der Reaktion kann durch die Verminderung des Partialdruckes von $[Cl_2]$ und nicht von $[H_2]$ bedingt werden; der Druck $[Cl_2]$ war aber in den ROLEFFSONschen Versuchen viel höher als der kritische Wert. Die Proportionalität der Geschwindigkeit zum Partialdruck $[H_2]$ bestätigt ebenfalls die TRIFONOFFsche Ansicht. ROLEFFSON meint ja, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional $[Cl_2]$ und nicht $[Cl_2]^2$ ist. Diese Behauptung kann man aber nicht als bewiesen betrachten, da die Versuche nur bei zwei Partialdrucken Cl_2 1·4 und 12 mm ausgeführt waren. Ausserdem kann die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1·4 mm und bei 12 mm verschieden sein, weil für den Fall, dass bei 1·4 mm alle Ketten an den Wänden abbrechen, bei 12 mm schon der Kettenabbruch im Inneren des Gases möglich ist, besonders wenn die Abmessungen des Gefässes gross sind. *N. Semenoff.*

schwindigkeit immer stationär und wird durch die Belichtungs-intensität gegeben. Die Reaktion ist keine selbstbeschleunigte, geht aber mit Aufhören der Belichtung zu Ende. Deshalb ist hier das Vorhandensein der Grenze, unter der die Reaktion nicht mehr vor sich geht, äusserst rätselhaft.

Man muss aber sagen, dass das Aufhören der Zersetzungsreaktion von N_2O_5 bei niedrigen Drucken, das von SPRENGER[1]) beobachtet wurde, eine ähnliche und ebenso unerklärbare Erscheinung darstellt wie das vom Verfasser entdeckte Phänomen.

[1]) G. SPRENGER, Z. physikal. Chem. **136**, 49. 1928.

Leningrad, Phys. Chem. Abt. d. Phys. Techn. Laber.

September 1929.

Über den Einbau von Gasatomen in Kristallgitter.

Von

U. Dehlinger.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 29.)

Untersuchung des Einbaus von Sauerstoff in das Antimontetroxyd. — Vergleich der röntgenographisch bestimmten Lagen der Sauerstoffatome mit der Abbaukurve und dem Verlauf der Verfärbung. — Polarisation und Bindung der Sauerstoffatome. — Einbau in Mischkristalle.

Vor 2 Jahren haben U. Dehlinger und R. Glocker[1]) röntgenographisch die Strukturen der Antimonoxyde Sb_2O_3, Sb_2O_4 und Sb_2O_5 untersucht und damit gezeigt, wie in das Senarmontitgitter des Antimontrioxyds[2]) weitere Sauerstoffatome eingebaut werden. Die Ergebnisse waren kurz folgende: Die Struktur des Trioxyds, ein Diamantgitter aus Molekülen Sb_4O_6, bleibt in allen höheren Oxyden erhalten. Beim Übergang von Trioxyd zu Tetroxyd, also beim Einbau des ersten neuen Sauerstoffatoms, verkleinert sich nur die Gitterkonstante des Trioxyds um 10%. Beim Einbau des zweiten Sauerstoffatoms bis zum Pentoxyd aber ändert sich die Gitterkonstante um weniger als ein Tausendstel. Es hat also zunächst den Anschein, als ob das zweite Sauerstoffatom im Tetroxydgitter „vagabundiert“, so wie es Hüttig[3]) vorgeschlagen und F. Simon[4]) im Falle der Lösung von Argon in Chabasit durch Messung der spezifischen Wärme bestätigt hat. Weitere experimentelle Tatsachen widersprechen aber in unserem Falle dieser Auffassung: Die von A. Simon und E. Thaler[5]) aufgenommene Abbaukurve zeigt nicht den von Hüttig (loc. cit.) in mehreren Fällen gefundenen glatten logarithmischen Verlauf, sondern hat zwischen Tetroxyd und Pentoxyd bei der Zusammensetzung Sb_6O_{13} einen scharfen Knick, der für das Bestehen einer wohldefinierten Verbindung mit dieser Formel spricht. Röntgenographisch zeichnet sich diese Zusammensetzung durch das Auftreten von Über-

[1]) U. Dehlinger und R. Glocker, Z. anorgan. Chem. **165**, 41. 1927. U. Dehlinger, Z. Kristallogr. **66**, 108. 1927. [2]) R. M. Bozorth, J. Amer. Chem. Soc. 45, 1621. 1923. [3]) G. Hüttig, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren. Berlin 1924. [4]) F. Simon, Z. Elektrochem. **34**, 528. 1928. [5]) A. Simon und E. Thaler, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **162**, 253. 1927.

strukturlinien aus, welche von den vom Tetroxyd ab „neu" eingebauten Sauerstoffatomen herrühren, optisch durch eine deutliche Doppelbrechung. Beides lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass auch die neu eingebauten Sauerstoffatome in festen Gitterpunkten liegen, und zwar in dem Teil der unbesetzten Symmetriezentren der Tetroxydstruktur, welcher Transformationsbedingungen tetragonaler Symmetrie gehorcht. Zwischen den Konzentrationen der Zwischenverbindung Sb_6O_{13} und des Pentoxyds sind die Oxyde stark verfärbt. Die Verbindung Sb_6O_{13} selbst ist noch fast weiss. Mit steigendem Sauerstoffgehalt ändert sich die Farbe in Gelb, dann in Braun und Schwarz; dann aber wird sie wieder heller. Das Pentoxyd selbst ist nur noch schwach gelbstichig.

Alles dies deutet darauf hin, dass auch zwischen Tetroxyd und Pentoxyd die neuen Sauerstoffatome bedeutenden Kräften ausgesetzt sind. Über die Natur dieser Kräfte und ihre Wirksamkeit bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen sollen im folgenden einige Bemerkungen gemacht werden.

Auf ein neues, d. h. in das Tetroxyd eingebautes Sauerstoffatom wirken zweierlei Kräfte:

1. Die vom Tetroxyd [„Trägergitter"[1])] stammenden Kräfte. Aus den experimentellen Tatsachen wissen wir, dass sie bei der Konzentration der Zwischenverbindung die Sauerstoffatome an bestimmten Gitterpunkten halten. Da sich das Trägergitter bei Änderung der Konzentration in dem betrachteten Bereich zwischen Tetroxyd und Pentoxyd in keiner Weise ändert, so können wir annehmen, dass diese Kräfte im ganzen Konzentrationsbereich dieselben wie bei der Zwischenverbindung sind.

2. Die von den neuen Sauerstoffatomen aufeinander ausgeübten Kräfte, deren Natur im übernächsten Abschnitt auf Grund der Abbaukurve untersucht werden soll, während im nächsten Abschnitt an Hand der Verfärbung die mit den geometrischen Verhältnissen verknüpfte Polarisation betrachtet wird.

1. Verlauf der Färbung mit der Konzentration.

Die starke Verfärbung bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration deutet auf eine Deformation[2]) der Sauerstoffatome hin, wie sie in vielen Fällen schon angenommen werden musste. Es soll nun gezeigt

[1]) Siehe dazu E. Herlinger, Z. Kristallogr. **69**, 398. 1929. [2]) K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1. 1924. K. Fajans, Z. Kristallogr. **66**, 321. 1928.

werden, dass der eigentümliche Verlauf der Färbung mit der Konzentration, der oben beschrieben wurde, sich einfach erklären lässt, wenn man annimmt, dass die Deformation in der Bildung eines elektrischen Dipols besteht.

Wir fragen dazu ganz allgemein: Welche Anordnungen der neuen Sauerstoffatome im Tetroxydgitter können im mechanischen Gleichgewicht sein, ohne dass diese Sauerstoffatome polarisiert sind? Derartige Anordnungen nennen wir polarisationsfreie Strukturen. Zunächst sieht man, dass die O-Atome nur dann nicht polarisiert sind, wenn sie in Symmetriezentren des Tetroxydgitters liegen. Denn es ist anzunehmen, dass die Polarisation wenigstens teilweise durch das elektrische Feld des Trägergitters hervorgerufen wird. Dieses Feld ist aber in den Symmetriezentren des Trägergitters Null. Im Gleichgewicht können die neu eingebauten Atome in diesen Symmetriezentren nur dann sein, wenn sämtliche neu eingebauten Atome unter sich ein Gitter bilden, in welchem jeder besetzte Gitterpunkt Symmetriezentrum ist. Das ist aber nicht für jede Konzentration möglich, sondern nur dann, wenn die Zahl der eingebauten Atome in ganz bestimmten Verhältnissen zur Zahl der zu besetzenden Symmetriezentren des Trägergitters steht. Diese Verhältnisse ergeben sich aus der Strukturtheorie: Die Raumgruppe der polarisationsfreien Gesamtstruktur muss eine Untergruppe der Raumgruppe O_h^7 des Trägergitters sein, und zwar eine solche, bei welcher die den Symmetriezentren des Trägergitters entsprechenden Punktlagen die Eigensymmetrie C_i besitzen. Man hat also sämtliche Untergruppen von O_h^7 aufzusuchen[1]), wobei diejenigen mit grösseren Translationen nicht vergessen werden dürfen, um bei allen die Punktlagen zu bestimmen, welche die Eigensymmetrie C_i besitzen und bei einer Transformation der Achsen in einen Teil der zu besetzenden Symmetriezentren von O_h^7 übergehen[2]). Die Zähligkeit dieser Punktlagen, dividiert durch die in die betreffende Zelle fallende Zahl von Symmetriezentren von O_h^7, gibt dann die Konzentration c des neu eingebauten Sauerstoffs in der betreffenden polarisationsfreien Struktur. c ist so bestimmt, dass für Sb_2O_4 $c=0$, für Sb_2O_5 $c=1$ wird.

So erhält man folgende polarisationsfreien Strukturen:

---

[1]) Siehe C. Hermann, Z. Kristallogr. **69**, 533. 1929. [2]) Tabellen der Punktlagen mit ihren Eigensymmetrien, z. B. bei H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen. Leipzig 1926.

In den tetragonalen und rhombischen Untergruppen: $c = \frac{1}{3}, \frac{1}{9}$ usw., was die Gesamtformeln Sb_6O_{13}, $Sb_{18}O_{37}$ ergibt.

In den rhomboedrischen Untergruppen: $c = \frac{1}{4}$ und $c = \frac{1}{16}$.

Kubische Strukturen erhält man nur mit $c = 0$ und $c = 1$.

Es ergibt sich somit, dass zwischen $c = \frac{1}{3}$ und $c = \frac{3}{4}$ keine polarisationsfreie Struktur möglich ist.

Natürlich kann das Gleichgewicht dieser Strukturen auch instabil sein. Insbesondere scheint dies bei $c = \frac{3}{4}$ der Fall zu sein, während die polarisationsfreien Strukturen für $c = 0$, $\frac{1}{3}$ und 1 röntgenographisch bestätigt sind.

Fügt man zu einer dieser Strukturen weitere O-Atome hinzu, so werden von diesen die bisher in Symmetriezentren befindlichen Atome durch einseitige Kräfte beansprucht. Um wieder ins Gleichgewicht zu kommen, müssen sie aus den Symmetriezentren herausrücken und werden dabei polarisiert[1]).

Somit ergibt sich, dass die Sauerstoffatome um so stärker polarisiert sind, und die Oxyde dementsprechend um so stärker verfärbt sein müssen, je weiter die Konzentration des letzten Sauerstoffatoms sich von Null, ein Drittel und Eins entfernt. Diese Konzentrationen selbst sind farblos.

Diese theoretischen Folgerungen stehen in Übereinstimmung mit dem experimentell festgestellten Färbungsverlauf. Die Konzentration $c = \frac{3}{4}$ macht sich auch hier nicht bemerkbar, also auch der Färbungsverlauf lässt die Instabilität der hier möglichen polarisationsfreien Struktur erkennen.

2. Abbaukurve und gegenseitige Bindung der Sauerstoffatome.

Die in Fig. 1 wiedergegebene isobare Abbaukurve stellt die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck des Sauerstoffs einen bestimmten Wert erreicht, in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers dar. Diese Temperatur ist um so höher, je grösser die Energie ist, welche zur Verdampfung eines Atoms Sauerstoff bei der betreffenden Konzentration nötig ist. Diese Energie ist aber gleich der negativen Einbauenergie des Atoms. Ist die Einbauenergie von der Konzen-

[1]) Setzt man die vom Trägergitter auf ein neues O-Atom ausgeübte Kraft proportional der jeweiligen Polarisation dieses Atoms, so wird zwar das Atom in den Symmetriezentren festgehalten, aber bei einer polarisationsfreien Struktur verschwindet die Spannung zwischen Trägergitter und O-Atom. So könnte die Unveränderlichkeit der Gitterkonstanten beim Einbau erklärt werden.

tration unabhängig, so hat die Abbaukurve den von Hüttig (loc. cit.) rechnerisch verfolgten exponentiellen Verlauf. In der Kurve auftretende Knicke hingegen zeigen, dass von einer ganz bestimmten Konzentration ab die Einbauenergie wesentlich kleiner wird.

Entsprechend dem oben über die Einbaukräfte gesagten nehmen wir nun an, dass auch der Energieanteil, welcher von den Kraftwirkungen des Trägergitters auf die neuen O-Atome herrührt, bei Änderung der Konzentration von Sb_2O_4 bis Sb_2O_5 konstant bleibt. Der in unserer Abbaukurve bei der Konzentration Sb_6O_{13} zutage tretende Knick muss also von der gegenseitigen Wirkung der neuen Sauerstoffatome herrühren.

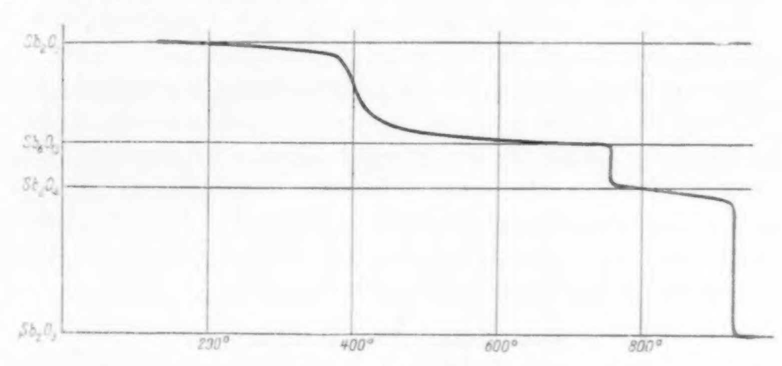


Fig. 1. Abbaukurve.

Da nun diese Atome, wie aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, stets auf den Umkreis ganz bestimmter Gitterpunkte beschränkt sind, so liegt die Frage nahe, ob unter Annahme einer nur von der gegenseitigen Entfernung abhängigen Bindungsenergie, herrührend etwa von van der Waalsschen Anziehungskräften, schon aus den geometrischen Verhältnissen sich der Verlauf der Abbaukurve erklären lässt. Die folgende Überlegung zeigt, dass das nicht möglich ist.

Wie die Röntgenanalyse festgestellt hat, bilden in der Verbindung Sb_6O_{13}, also an der Stelle des Knickes der Abbaukurve, die neuen O-Atome geradlinige Ketten, die parallel zu den Diagonalen der Basis der tetragonalen Zelle verlaufen[1]). Die Abbaukurve zeigt, dass ein nach Ausbildung der Kette ausserhalb dieser eingelagertes O-Atom bedeutend schwächer gebunden wird, als ein noch in die Kette ein-

[1]) Siehe z. B. Fig. 1 der Arbeit von Dehlinger und Glocker.

gefügtes Atom. Nun ist aber der Abstand der ausserhalb der Kette befindlichen neuen O-Atome von den Atomen der Kette gleich dem Atomabstand in der Kette, d. h. zwei Kettenatome bilden mit einem ausserhalb der Kette eingebauten Atom ein gleichseitiges Dreieck. Wenn also die Energie der gegenseitigen Bindung der O-Atome von einer nach allen Seiten gleichmässig wirkenden Kraft herrühren würde, wie es die COULOMBsche und die VAN DER WAALSsche Kraft ist, so müsste das ausserhalb der Kette liegende Atom mit der gleichen Energie an die beiden Kettenatome gebunden sein, wie ein Kettenatom an seine beiden Nachbarn. Ein Knick der Abbaukurve könnte dann nicht auftreten.

Die Tatsache, dass die Bindungsenergie nach Auffüllung der Kette so plötzlich zurückgeht, ist nur durch die Annahme einer Absättigung der Bindungsmöglichkeit durch die Kettenbildung zu erklären. Wenn ein Sauerstoffatom der Kette an zwei andere gebunden ist, so hat es nicht mehr die Fähigkeit, ein weiteres Atom mit derselben Energie an sich zu fesseln. Die Sauerstoffatome innerhalb der Kette betätigen also eine homöopolare Valenzbindung der Wertigkeit 2, wie sie auch nach den quantentheoretischen Untersuchungen LONDONS[1]) dem Sauerstoffatom zugeschrieben werden muss.

3. Gesamtverlauf der Abbaukurve.

Von der Konzentration Sb_6O_{13} ab verläuft die Abbaukurve ohne scharfen Absatz bis zur Verbindung Sb_2O_5. Wie oben erwähnt, deutet eine derartige Form auf gleichbleibende Einbauenergie hin.

Nun ist aber ein oberhalb der Konzentration Sb_6O_{13} ausserhalb der Kette eingebautes O-Atom zunächst nur zwei neuen O-Atomen benachbart, wie schon unter 2. festgestellt wurde; wenn die Sauerstoffkonzentration aber in die Nähe von Sb_2O_5 gelangt ist, ist es von sechs solchen Atomen umgeben. Wären also die Sauerstoffatome vollständig fest an die Symmetriezentren gebunden, die ja alle gleichweit voneinander entfernt sind, so müsste die von der gegenseitigen Bindung der O-Atome herrührende Einbauenergie bei den letzten Atomen vor Sb_2O_5 dreimal so gross sein wie bei den ersten Atomen nach Sb_6O_{13}.

Nach 1. sind aber die Sauerstoffatome im allgemeinen in den Symmetriezentren nicht im Gleichgewicht. Jedes Atom rückt vom Symmetriezentrum aus nach einer Stelle kleineren Potentials der gesamten Anziehungskräfte. Einem kleineren Potential entspricht aber

[1]) F. LONDON, Naturwiss. 17, 516. 1929.

eine grössere Einbauenergie. Die Verrückung ist um so grösser, je grösser die Abweichung von der polarisationsfreien Konzentration ist, die sich nach 1. durch die Verfärbung kenntlich macht. Sie wird begrenzt durch die vom Trägergitter ausgehenden Kräfte, welche das Atom im Symmetriezentrum zu halten suchen.

Nach der Verrückung zu einer Stelle kleineren Potentials ist ein einzelnes Sauerstoffatom stärker gebunden als es im Symmetriezentrum war. Diese Verstärkung der Bindung macht sich am meisten bei Konzentrationen geltend, die wenig über Sb_6O_{13} liegen, bei welchen nach dem oben Gesagten die bei Beschränkung auf feste Punkte aus der Koordinationszahl abzuschätzende Energie wesentlich kleiner ist. So ist es möglich, dass von Sb_6O_{13} bis Sb_2O_5 die Einbauenergie annähernd konstant bleibt, wie es nach der Abbaukurve anzunehmen ist. Infolge dieser Ausgleichung lässt die Abbaukurve es nicht erkennen, ob auch die über Sb_6O_{13} hinaus eingebauten O-Atome durch Valenzbindung aneinander gekettet sind, was nach den geometrischen Verhältnissen möglich ist.

Zwischen Sb_2O_4 und Sb_6O_{13} ist die Polarisationswirkung wesentlich kleiner, weil hier der gegenseitige Abstand der neuen O-Atome durchschnittlich viel grösser ist als von Sb_6O_{13} ab. Z. B. bilden bei der polarisationsfreien Anordnung $c = \frac{1}{4}$ die neuen O-Atome ein einfaches flächenzentriertes Gitter, in welchem der gegenseitige Abstand genau das Doppelte des Abstands in der Kette von Sb_6O_{13} ist.

4. Der Symmetrieverlust.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass die für die Dampfdruckkurve massgebende Einbauenergie vergrössert wird, wenn die eingebauten Atome in den Symmetriezentren nicht im Gleichgewicht sind und deshalb die Struktur keine Symmetriezentren mehr besitzt. Ähnliche Fälle kommen aber sehr häufig vor. Bei allen Arten von Mischkristallbildung haben die einzelnen Gitterpunkte nicht mehr die Symmetrie, welche dem Gesamtkristall bei allen über die einzelnen Atome mittelnden Beobachtungsmethoden zugeschrieben wird[1]). Dieser beim Einbau von Gasatomen in der Dampfdruckkurve sichtbare „Symmetrieverlust" kann nun nicht nur, wie in unserem Falle,

[1]) W. Rosenhain hat darauf hingewiesen (Vortr. Ges. f. Metallkunde, Düsseldorf 1929), dass auch bei metallischen Mischkristallen eine derartige „Gitterverzerrung" sich durch Verfärbung kenntlich macht. Siehe auch schon J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 8 bis 10. 1927.

durch die Gasatome selbst, sondern auch durch einen anderen, in feste Lösung tretenden Zusatz verursacht werden. Die Eigenschaften eines Mischkristalls in bezug auf die Lösung von Gasen setzen sich also durchaus nicht nur additiv aus denjenigen der Komponenten zusammen, sondern ändern sich infolge des bei der Mischkristallbildung eintretenden Symmetrieverlusts in ganz charakteristischer Weise. Derartige Änderungen nicht nur der Lage, sondern auch der Gestalt der Dampfdruckkurven bei Zumischung von MgO zu Eisenoxyd hat R. Schenck[1]) beobachtet.

Zusammenfassung.

Auf Grund der früheren röntgenographischen Untersuchung und der Abbaukurve ergibt sich für die Bindungsverhältnisse der in das Antimontetroxyd bis zur Zusammensetzung Sb_2O_5 eingebauten Sauerstoffatome folgendes:

Es existiert ein Kraftfeld, welches die eingebauten Sauerstoffatome in den Symmetriezentren des Tetroxydgitters (Trägergitters) zu halten sucht und das von der Konzentration der eingebauten O-Atome unabhängig ist. Der Verlauf der Abbaukurve wird daher bestimmt durch die gegenseitige Wirkung dieser Atome. Der bei der Konzentration Sb_6O_{13} eintretende Knick wird verursacht durch eine fortlaufende, homöopolare zweiwertige Bindung der zu Ketten angeordneten O-Atome aneinander. Von Sb_6O_{13} ab steigt die Packungsdichte der eingebauten Atome stark an. Trotzdem wächst die gegenseitige Bindungsenergie kaum, weil infolge der Unsymmetrie der Anordnung der O-Atome bei wenig über Sb_6O_{13} gelegenen Konzentrationen diese stärker aneinander gebunden sind, als nach der Packungsdichte zu erwarten wäre. Deshalb hat die Abbaukurve in diesem Gebiet dieselbe Gestalt wie bei freibeweglichen Atomen. Infolge der Unsymmetrie der Anordnung sind in demselben Gebiet die O-Atome polarisiert und deshalb die Oxyde gefärbt. Da bei den Verbindungen Sb_6O_{13} und Sb_2O_5 symmetrische Anordnungen im Gleichgewicht sind, verschwindet hier die Färbung.

Schliesslich wird darauf aufmerksam gemacht, dass der Symmetrieverlust in Mischkristallen den Dampfdruck gelöster Gase beeinflussen kann.

[1]) R. Schenck und Th. Dingmann, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **166**, 113. 1927.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Dampfdrucke und Dampfdruckkonstante des Kohlenoxyds.

Von

Klaus Clusius und **Wolfgang Teske.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 10. 29.)

Mit Hilfe eines Metallblockthermostaten werden Dampfdruckmessungen am Kohlenoxyd durch Vergleich mit dem Stickstoff- und Sauerstofftensionsthermometer durchgeführt. Aus der so festgelegten Dampfdruckkurve ergibt sich die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt zu **1904·**$_6$ cal und die Dampfdruckkonstante j_p zu $-$**0·06**$_6$. Letzterer Wert ist mit dem aus statistischen Berechnungen folgenden $j_k = +$**0·157** zur Zeit nicht in Einklang zu bringen.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab eine Untersuchung von Eucken[1]) über die Dampfdruckkonstante und die wahre chemische Konstante verschiedener Gase. Während bei den meisten untersuchten Elementen und Verbindungen beide Grössen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, blieben bei den Halogenen und dem Kohlenoxyd Differenzen bestehen, die einer Aufklärung bedurften. Nun basierten die Berechnungen der Dampfdruckkonstanten von CO auf Dampfdruckmessungen von Baly und Donnan[2]), die leider nur ausgeglichene Werte veröffentlicht haben, so dass die Fehlergrössen gänzlich unsicher bleiben. Später hat E. v. Winning[3]) Dampfdrucke dieses Gases gemessen, legte der Temperaturmessung aber die v. Siemensschen Dampfdruckangaben für Sauerstoff und Stickstoff zugrunde, welche später von Holst[4]) eine nicht unbeträchtliche Korrektur erfahren haben. Wir zogen der Umrechnung der letzteren Werte eine Neubestimmung der CO-Dampfdrucke mittels des O_2- und N_2-Tensionsthermometers vor.

1. Herstellung der Thermometer.

Die Messung des Dampfdruckes erfolgte nach der statischen Methode mit dem Stockschen Dampfdruckthermometer[5]), dessen Manometerschenkel einen inneren Durchmesser von 10 mm aufwiesen und

[1]) Eucken, Physikal. Ztschr. erscheint Ende 1929. [2]) Baly und Donnan, J. Chem. Soc. London **81**, 902. 1902. [3]) E. v. Winning, Diss. Berlin 1919. [4]) Holst, Comm. Leid. **148**. [5]) Stock und Nielsen, Berl. Ber. **39**, II, 2066. 1906; siehe auch Stock und Henning, Z. Physik **4**, 226. 1921; Stock, Henning Kuss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 1119. 1921; Stock, Z. Elektrochem. **29**, 354. 1923.

über die ganze Länge sehr gleichmässig waren. Es wurden drei Thermometer mit den Füllungen CO, O_2 und N_2 hergestellt, die alle gleiche äussere Beschaffenheit hatten. Ihre Anfertigung geschah mit grösster Sorgfalt nach zwei Gesichtspunkten: Eindestillieren des Quecksilbers im Hochvakuum und Reinigung der einzufüllenden Gase durch fraktionierte Destillation. Die Verwendung von Kork und Gummi wurde vollständig vermieden, indem die in Fig. 1 gezeichnete Apparatur aufgestellt und benutzt wurde, bei der alle Verbindungsstellen zusammengeschmolzen waren.

Die Anordnung lässt im wesentlichen zwei Hauptteile erkennen: Das zu füllende Thermometer *Th* und die Fraktionierungsapparatur, die durch die Hähne 1, 2 und 3 miteinander und über die Ausfrierfalle *G* mit einer Volmerschen Dampfstrahlpumpe in Verbindung stehen. Bei einem Vorvakuum von 0·1 mm *Hg* konnte der Druck leicht bis 10^{-4} mm gesenkt werden, was durch ein Geissler-Rohr *Ge* geprüft wurde.

Die Füllapparatur bestand aus der Fraktionierungseinrichtung mit den Kondensationsgefässen K_1 bis K_4, die durch die Hähne 5 und 6 und Abschmelzstellen verbunden waren, und dem sich jeweils daran anschliessenden Gasentwicklungsapparat. Da die Siedepunkte von Stickstoff und Kohlenoxyd unter demjenigen der flüssigen Luft liegen, musste der Fraktionierungsapparat so eingerichtet sein, dass man die nötigen Temperaturen durch Abpumpen von flüssiger Luft erreichen konnte. Hierzu waren die Kondensationsgefässe so dimensioniert, dass sie durch die Hälse von $^1/_2$-Liter-Dewar-Gefässen hindurchgingen. Die Rohransätze der Kondensationsgefässe führten durch Gummistopfen, in denen noch eine Bohrung mit einem Rohr zum Absaugen vorhanden war. Das Kondensationsgefäss K_1 besass zudem ein Sicherheitsmanometer *M*, an dem sich die Gasentwicklung oder Kondensation, sowie der Fülldruck kontrollieren liessen.

Die Dampfdruckthermometer waren in der aus der Figur ersichtlichen Weise an Hochvakuum und Füllapparatur angeschlossen. Sie besassen neben dem Füllansatz zum Einführen der Gase noch einen zweiten, an dem sich ein Kolben *Hg* mit reinem Quecksilber befand. Ausserdem waren ihre Schenkel von zwei Widerstandsöfen umgeben. Diese konnten beliebig über die ganze Länge des Thermometers verschoben werden und heizten das Instrument im Hochvakuum gründlich aus. Das Erwärmen dauerte bei etwa 300° C etwa 12 Stunden lang und wurde auch noch während des Eindestillierens der nötigen

Quecksilbermengen beibehalten, was etwa 6 Stunden erforderte. Die Kondensationsgefässe heizte man kurz vor dem Gebrauch nochmals mit dem Brenner aus, ebenso den von den Öfen nicht erreichten Teil des Thermometers.

Der **Stickstoff** wurde nach der von TIEDE[1]) angegebenen Methode durch thermische Zersetzung von Alkaliazid dargestellt, welche allerreinstes Gas liefert. Hierzu wurde mittels eines Schliffes an K_4

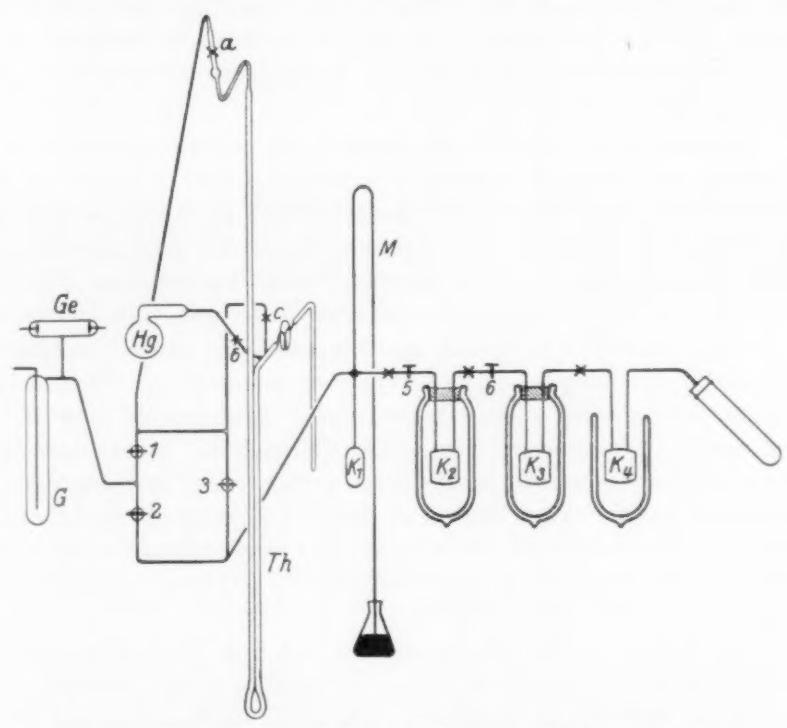


Fig. 1. Apparatur zur Füllung von Dampfdruckthermometern.

ein Zersetzungsrohr aus Jenaer Geräteglas angesetzt, welches etwa 5 g reinstes Natriumazid enthielt, das vor seiner Zersetzung in der Apparatur sorgfältig im Hochvakuum ausgetrocknet wurde. Die Zersetzung erfolgte bei 275° C mit einem kleinen elektrischen Öfchen, welches von unten her immer weiter über das Rohr geschoben wurde, während die Hähne 2 und 3 geschlossen blieben. Das Gefäss K_4 stand immer in flüssiger Luft, um mitgerissenes Azid und die gebildeten

[1]) TIEDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1742. 1916.

Na-Dämpfe zurückzuhalten, während der Stickstoff in K_3 mit abgepumpter flüssiger Luft kondensiert wurde. Nachdem K_3 gefüllt war, wurde K_4 abgeschmolzen und nun in ähnlicher Weise nur die Mittelfraktion von K_3 nach K_2 und von hier wieder die Mittelfraktion nach K_1 destilliert. Inzwischen war das mit Quecksilber gefüllte Thermometer bei *a* und *b* abgeschmolzen worden. Durch abwechselndes Öffnen und Schliessen der Hähne 1 und 3 wurde dann viermal der Stickstoff in das Kondensationsrohr des Thermometers gelassen und ebenso oft wieder Hochvakuum hergestellt. Nach der fünften Füllung wurde bei *c* abgeschmolzen, während das Manometer *M* nahezu Atmosphärendruck anzeigte.

Für das Sauerstoffthermometer gewannen wir das Gas durch Erhitzen von reinstem Kaliumpermanganat. Hier brauchte naturgemäss nicht mit abgepumpter flüssiger Luft gearbeitet zu werden; die Temperaturregelung der Kondensationsbäder geschah vielmehr durch Mischen von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft. Die Destillation des Gases erfolgte in ähnlicher Weise wie beim Stickstoff.

Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure dargestellt und einer besonderen Reinigung unterworfen. Wie nämlich aus photochemischen Versuchen hervorgeht, zeigt das auf diese Weise dargestellte CO meistens eine Induktionsperiode, deren Auftreten durch die Annahme einer spurenweise vorhandenen Beimengung von Sauerstoff restlos erklärt wird. Um diese Verunreinigung zu entfernen, kam ein Vorschlag von Bodenstein zur Anwendung, wonach der Sauerstoff an glühender Kohlenoberfläche zu CO bzw. CO_2 verbrannt wird[1]).

Im Kolben *K* (Fig. 2) war ein Gemisch von frisch fraktionierter Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure eingeschmolzen, welches unter Eiskühlung hergestellt und durch ein Eiswasserbad kühlgehalten wurde. Das Reaktionsgemisch war auch nach dem Versuch wasserhell geblieben. An den Kolben waren die beiden Waschflaschen F_1 und F_2 angeschmolzen, die konzentrierte Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure enthielten. An diese Waschflaschen schlossen sich dann die Kondensationsgefässe K_4 und K_3 an. Um die Strömungsgeschwindigkeit des Gases möglichst klein und konstant zu halten, diente ein mit Quecksilber betriebener Gasblasenzähler *F* zur Überwachung. Die mittlere Abschmelzstelle *d* ermöglichte ein bequemes

[1]) Z. physikal. Chem. **130**, **422**. 1927.

Evakuieren der Gesamtapparatur auf Hochvakuum und wurde erst im Laufe des eigentlichen Versuchs verschlossen. Zur Verbrennung des Sauerstoffs benutzten wir eine Kohlenfadenlampe L, die in die Anordnung eingeschmolzen war. Als Zuleitung wurde das an die Spitze der Birne angefügte Rohr gewählt. Auf diese Weise war zu erwarten, dass das eintretende Gas durch Konvektion an dem auf 1000° C gebrachten Faden hochstieg und dann im oberen Teile an der kühleren Wandung wieder herabströmte und so gründlich der Einwirkung des Fadens ausgesetzt wurde. Eine sich an das Ableitungsrohr anschliessende Schlange S, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, fing das zu erwartende CO_2 ab. Es zeigte sich beim Versuch tatsäch-

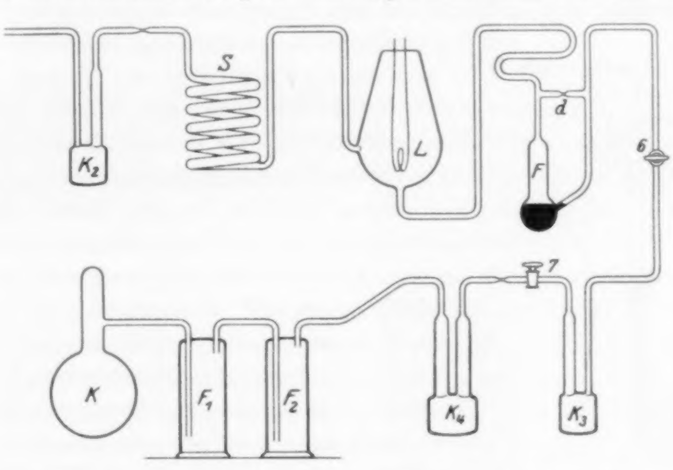


Fig. 2. Anordnung zur Reindarstellung von Kohlenoxyd.

lich ein minimaler dünner weisser Ring, der wohl aus festem CO_2 bestand. Durch allmähliches Erwärmen des Kolbens K wurde die Reaktion in Gang gebracht. Nach viermaligem Entwickeln und Evakuieren zur Durchspülung wurde K_4 in flüssige Luft und K_3 unter abgepumpte flüssige Luft gebracht. Das Kondensat war bereits bei der ersten Verflüssigung wasserklar. Nun konnte durch Abschmelzen von K_4 die Entwicklungsapparatur samt Vorreinigung von der Reinigungsapparatur getrennt werden. Zur Sicherheit pumpten wir noch bei geschlossenem Hahn 6 die ganze Apparatur einige Stunden aus. Dann wurde die Einschnürung d abgeschmolzen, die Birne in Betrieb gesetzt und etwa ein Viertel des Kondensats als Vorlauf verworfen. Die Schlange wurde darauf eingekühlt und K_2 in abgepumpte flüssige

Luft gebracht. Darauf konnte die Hälfte des in K_3 befindlichen Kondensats sehr langsam abdestilliert und die Fraktioniergeschwindigkeit an dem Blasenzähler F dauernd überwacht werden. Nun wurde die Reinigungsapparatur durch Abschmelzen zwischen K_2 und S abgetrennt, der mittlere Anteil des klaren Destillats nach K_1 fraktioniert und das Thermometer, wie vorhin beschrieben, gefüllt und geschlossen.

2. Der Thermostat.

Für den Thermostaten kam eine der von v. SIEMENS[1]) bzw. von BORN[2]) gewählten Anordnung ähnliche Apparatur zur Anwendung. Auf einem grossen DEWAR-Gefäss (70 mm Durchmesser), Fig. 3, mit Sichtstreifen, sass luftdicht ein aus Paragummi angefertigter Deckel. In dessen mittlerer Bohrung steckte ein Rohr D aus Jenaer Geräteglas von 38 mm Durchmesser. In diesem wieder befand sich der Kupferblock Cu, der die Kondensationsröhrchen der drei Thermometer aufnehmen musste. Von unten her trat in den Block das eine Ende einer 1·5 m langen Kupferrohrspirale Sp ein. In ihr wurde bei a eintretender Wasserstoff vorgekühlt und gleichmässig temperiert, bevor er in den Innenraum des Blocks gelangte. Er diente einmal zum guten Wärmeausgleich und verhinderte ferner bei Messungen unterhalb von 80° abs., dass die Aussenluft nachstürzen und sich im Block kondensieren konnte. Eine Quecksilberfüllung schaffte den Kontakt zwischen Block und Kältebad und gab gleichzeitig die nötige Wärmekapazität her. Das Glasrohr mit den Thermometerenden wurde bis zum Block gut mit Watte zugestopft, um das Entweichen des leichten Wasserstoffs zu erschweren.

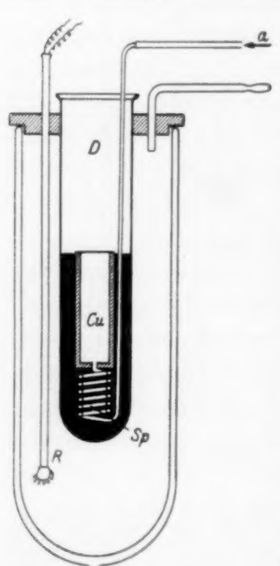


Fig. 3. Thermostat.

Der Gummideckel besass noch drei andere Bohrungen, eine für das Absaugrohr, eine mit einem Heber zum Nachfüllen der flüssigen Luft und eine für einen elektrischen Heizrührer R; doch zeigte es sich, dass dieser nur hin und wieder in Betrieb genommen zu werden brauchte. Das Hindurchleiten des einer Bombe entnommenen Wasser-

[1]) v. SIEMENS, Ann. Physik **42**, 871. 1913. [2]) BORN, Ann. Physik **69**, 473. 1922.

stoffs durch das enge Kupferröhrchen machte zunächst einige Schwierigkeiten, da im Gase anwesende geringe Verunreinigungen bald das Röhrchen verstopften. So wurde eine Reinigungsvorrichtung eingeschaltet, bei der der Wasserstoff eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Zählflasche, ein Rohr mit erhitztem Platinasbest, ein Rohr mit festem KOH und P_2O_5 und schliesslich eine in flüssiger Luft liegende Ausfrierschlange durchströmte. Der Wasserstoffapparat arbeitete dann vollkommen sicher und gleichmässig ohne Aufsicht viele Stunden lang. Die flüssige Luft wurde mit einer rotierenden Ölluftpumpe abgesaugt, für die tiefsten Temperaturen wurde noch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Stahl hinzugenommen. Die von den Pumpen geförderte Gasmenge konnte durch mehrere hintereinander geschaltete Hähne genau einreguliert werden.

3. Die Messung.

Für den vorliegenden Zweck sind das Sauerstoff- und Stickstoff-Thermometer sehr geeignet, da der Dampfdruck des Sauerstoffs kleiner, der des Stickstoffs grösser als der des Kohlenoxyds ist. An und für sich ist also die Messung gegen Stickstoff empfindlicher, doch lässt sich aus praktischen Gründen dieses Vorgehen nur im unteren Teil des in Frage kommenden Temperaturgebiets durchführen. Daher wurde bei höheren Temperaturen gegen Sauerstoff, und im mittleren Teile des Temperaturintervalls gegen beide Gase gemessen, bzw. diese untereinander verglichen, wodurch gleichzeitig eine Prüfung der Übereinstimmung der Temperaturangaben beider Thermometer und der mit dem Thermostaten erreichbaren Temperaturkonstanz möglich war.

Die Messung erfolgte so, dass die beiden zu vergleichenden Drucke gleichzeitig von zwei Beobachtern mit zwei Präzisionskathetometern abgelesen wurden. Nachdem an einem in der Absaugeleitung des Thermostaten vorhandenen Manometer keine grössere Druckschwankung mehr zu erkennen war, beobachtete man eine Zeitlang die Menisken in den Kathetometern. Zeigte sich bei dieser Feinablesung keine Druckschwankung, so wurde rasch in der Weise gemessen, dass von beiden in Frage kommenden Thermometern abwechselnd die oberen und unteren Menisken mit möglichst zeitlicher Übereinstimmung mehrere Male hintereinander abgelesen wurden, bis der Temperaturgang grösser als 0·5 mm war. Vor jeder Ablesung wurde an die Thermometer geklopft. Zwischen den drei Dampfdruck-

thermometern hing ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer, mit dem die Temperatur des Raumes in der Nähe der Quecksilbersäulen gemessen wurde, um auf Normalbedingungen reduzieren zu können. Die Auswertung der Druckablesungen erfolgte durch sinngemässes Mitteln.

Zur Temperaturbestimmung bezogen wir uns der Einheitlichkeit der Auswertung halber auf die Temperaturskala des Leidener Kältelaboratoriums[1]) und benutzten Caths Formeln[2]) für Stickstoff und Sauerstoff zur Berechnung:

$$\log p_{O_2} = -\frac{419{\cdot}31}{T} + 8{\cdot}1173 - 0{\cdot}00648 \cdot T\Big]_{70}^{91} \text{ (Genauigkeit } \pm 0{\cdot}02^\circ\text{)}$$

$$\log p_{N_2} = -\frac{334{\cdot}64}{T} + 7{\cdot}5777 - 0{\cdot}00476 \cdot T\Big]_{64}^{84} \text{ (Genauigkeit } \pm 0{\cdot}02^\circ\text{)}.$$

Da für die tiefsten Temperaturen der Gültigkeitsbereich der vorliegenden Ausdrücke überschritten wurde, stützten wir uns zur Auswertung dieser Messungen auf die exakten Gleichungen für die Dampfdruckkurve, die unter Berücksichtigung sämtlicher Korrektionen im hiesigen Institut von Herrn Dipl.-Ing. Woitinek aus Caths Originalmessungen nach der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet wurden.

In der Tabelle 1 sind die Vergleichswerte für das Sauerstoff- und Stickstoffthermometer mitgeteilt. In einem Temperaturintervall von 15° ist die grösste auftretende Abweichung 0·027°, wobei zu beachten bleibt, dass der Sinn der Abweichungen keine Regelmässigkeiten erkennen lässt. Der mittlere Fehler in dem betrachteten Intervall beträgt ± 0·017°. Beide Dampfdruckthermometer stimmen also vorzüglich überein; ebenso ist die mit dem Thermostaten erreichbare Temperaturkonstanz durchaus genügend, zumal die Dampfdruckkurven der Vergleichsgase nicht genauer als auf 0·02° festgelegt sind.

---

1) Auch die mit einem Bleithermometer gemessenen Wärmeinhalte des Kondensats beziehen sich auf den Eispunkt von $T = 273{\cdot}09^\circ$ abs., für den die Physikalisch-Technische Reichsanstalt den Wert 273·20° angibt. Rechnet man alle Temperaturen in Celsiusgraden, so fallen für eine bestimmte Temperatur die Druckwerte beider Institute für den Sauerstoff praktisch zusammen; für den Stickstoff bleibt jedoch eine noch nicht erklärte Differenz, die über den ganzen Bereich ziemlich konstant 0·05° ausmacht. Vgl. auch Handbuch der Physik **9**, S. 591, Artikel Henning, Temperaturmessung. Heuse und Otto geben neuerdings 273·16° an (Ann. Physik (5) **2**, 1012. 1929). 2) Comm. Leiden **152** d.

Tabelle 1.

p_{O_2}	T_{O_2}	$\Delta T_{(N_2-O_2)}$	T_{N_2}	p_{N_2}
5·74	60·362	− 0·008	60·354	50·42
6·62	60·817	+ 0·001	60·818	56·07
21·68	65·990	− 0·004	65·986	155·67
27·56	67·150	+ 0·027	67·177	189·06
84·55	73·374	− 0·025	,73·349	463·73
105·36	74·739	+ 0·023	74·762	555·60
119·74	75·558	− 0·015	75·543	614·17

4. Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Den direkt beobachteten und für das Flüssigkeitsgebiet mit bester Anpassung an die Ergebnisse berechneten Dampfdrucken[1]) sind die Werte von v. Winning gegenübergestellt, die unter Zugrundelegung der von dieser Autorin angegebenen Interpolationsformel errechnet wurden. Bei einem Vergleich der zwei letzten Spalten bemerkt man, dass der prozentuale Dampfdruckunterschied zwischen den beiden Beobachtungsreihen mit steigender Temperatur zunimmt. Dieses Verhalten findet seine Erklärung in der Verschiedenheit der von uns und von v. Winning benutzten Temperaturskala. Dies kann man nämlich leicht zeigen, wenn man den prozentualen Unterschied der $\frac{dp}{dT}$-Werte für Sauerstoff und Kohlenoxyd ermittelt, indem man einmal mit den v. Siemensschen Temperaturangaben und dann mit denen der Leidener Autoren rechnet. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes gelangt man zu einer genügenden Übereinstimmung für beide Beobachtungsreihen. Es sei noch bemerkt, dass die Werte von Baly und Donnan unterhalb von etwa 400 mm recht gut in den von uns ermittelten Kurvenverlauf passen, da diese Forscher sich eines Gasthermometers konstanten Druckes bedienten und so die früher sehr beträchtlichen Unsicherheiten und Schwierigkeiten einer Thermometereichung umgingen.

Für ein zweiatomiges Gas, wie das Kohlenoxyd, lautet die exakte Dampfdruckgleichung:

$$\log p = -\frac{L_0}{4{\cdot}573\,T} + \frac{C_{p_0}}{R}\log T + \frac{1}{4{\cdot}573}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C'_{p_{\ldots}} - C_{p_{\ldots}})\,dT + j_p.$$

[1]) Über die Art dieser Rechnung siehe S. 146.

Tabelle 2.

Thermometer	T abs.	p_{CO} beob.	p_{CO} ber.	p_{CO} nach v. WINNING
N_2	$60{\cdot}33_6$	20.4_1		
N_2	$60{\cdot}61_6$	$20{\cdot}8_3$		
N_2	$61{\cdot}45_5$	$24{\cdot}5_9$		
N_2	$61{\cdot}98_5$	$30{\cdot}8_3$		
N_2	$63{\cdot}97_4$	$44{\cdot}6_5$		
N_2	$64{\cdot}34_8$	$55{\cdot}1_9$		
N_2	$64{\cdot}89_2$	$60{\cdot}9_0$		
N_2	$65{\cdot}96_7$	$77{\cdot}5_5$		
N_2	$66{\cdot}20_1$	$79{\cdot}6_5$		
N_2	$67{\cdot}17_1$	$98{\cdot}8_8$		
N_2	$67{\cdot}37_3$	$99{\cdot}6_3$		
N_2	$68{\cdot}21_3$	$117{\cdot}0_8$		
Schmelzpunkt bei 68·22°.				
N_2	$69{\cdot}73_5$	$151{\cdot}8_4$	$151{\cdot}0_5$	$151{\cdot}1_5$
N_2	$70{\cdot}80_1$	$178{\cdot}1_1$	$179{\cdot}1_7$	$179{\cdot}3_4$
N_2	$71{\cdot}45_7$	$197{\cdot}9_5$	$198{\cdot}4_0$	$198{\cdot}7_5$
N_2	$72{\cdot}33_8$	$228{\cdot}3_0$	$226{\cdot}6_6$	$227{\cdot}1_6$
N_2	$73{\cdot}35_0$	$264{\cdot}3_0$	$263{\cdot}0_8$	$263{\cdot}8_4$
N_2	$73{\cdot}40_9$	$265{\cdot}2_1$	$265{\cdot}3_2$	$266{\cdot}0_6$
N_2	$73{\cdot}99_4$	$287{\cdot}4_5$	$288{\cdot}6_3$	$289{\cdot}6_2$
N_2	$74{\cdot}69_0$	$315{\cdot}1_8$	$318{\cdot}0_0$	$319{\cdot}2_4$
O_2	$74{\cdot}71_9$	$318{\cdot}9_7$	$319{\cdot}4_2$	$320{\cdot}5_6$
N_2	$74{\cdot}77_8$	$321{\cdot}4_4$	$322{\cdot}0_5$	$323{\cdot}1_9$
O_2	$75{\cdot}55_8$	$356{\cdot}5_0$	$358{\cdot}3_0$	$359{\cdot}7_4$
N_2	$75{\cdot}63_1$	$361{\cdot}8_0$	$361{\cdot}8_8$	$363{\cdot}3_0$
N_2	$76{\cdot}00_4$	$379{\cdot}9_5$	$380{\cdot}4_5$	$382{\cdot}0_4$
N_2	$76{\cdot}32_5$	$396{\cdot}9_1$	$397{\cdot}0_1$	$398{\cdot}7_4$
O_2	$76{\cdot}44_9$	$407{\cdot}8_3$	$403{\cdot}5_9$	$405{\cdot}3_5$
O_2	$76{\cdot}57_4$	$408{\cdot}7_8$	$410{\cdot}2_6$	$412{\cdot}0_7$
O_2	$77{\cdot}49_7$	$464{\cdot}8_2$	$462{\cdot}3_5$	$464{\cdot}5_4$
O_2	$77{\cdot}49_9$	$464{\cdot}9_2$	$462{\cdot}4_7$	$464{\cdot}6_5$
O_2	$78{\cdot}26_5$	$510{\cdot}6_2$	$509{\cdot}4_0$	$511{\cdot}9_3$
O_2	$78{\cdot}82_8$	$546{\cdot}2_0$	$546{\cdot}2_8$	$548{\cdot}9_5$
O_2	$79{\cdot}69_6$	$606{\cdot}6_6$	$606{\cdot}8_7$	$609{\cdot}9_3$
O_2	$79{\cdot}96_7$	$624{\cdot}1_8$	$627{\cdot}4_6$	$630{\cdot}0_0$

Hierbei bedeuten p den der absoluten Temperatur T zugeordneten Dampfdruck, L_0 die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt, R die Gaskonstante und j_p die Dampfdruckkonstante. Das Doppelintegral berücksichtigt den Wärmeinhalt des Kondensats und den temperaturabhängigen Teil der spezifischen Wärme des Gases. Doch

fällt letzterer im vorliegenden Falle fort, da bei den hier in Frage kommenden Temperaturen die Schwingungswärme des Kohlenoxyds noch nicht und die Rotationswärme voll erregt ist, so dass für das Gas allein das Glied mit dem temperaturunabhängigen Anteil der Molwärme $C_{p_0} = \frac{7}{2} R$ übrigbleibt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse für die gemittelten C_p-Werte, für den Energieinhalt E und die freie Energie F zusammengestellt, die unter Benutzung neuerer Messungen für den Wärmeinhalt des Kondensats[1]) ermittelt wurden. Zur Extrapolation der spezifischen Wärme auf den absoluten Nullpunkt benutzten wir die DEBYEsche Funktion mit der charakteristischen Temperatur $\Theta = 79$ für 1 Mol. Der Unterschied der $\frac{F}{T}$-Werte gegenüber den aus den älteren EUCKENschen Messungen abgeleiteten Daten ist für das Flüssigkeitsgebiet nicht sehr beträchtlich. Zwar müssen für die Schmelzwärme nur 201·5 cal ausgesetzt werden, was gegenüber

Tabelle 3.

T abs.	C_p interpoliert	$E = \int_0^T C_p \, dT$	$\frac{F}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p \, dT$
10	0·85	2·260	0·0751
15	1·94	9·11	0·2302
20	3·21	21·82	0·4694
25	4·71	41·56	0·7706
30	6·07	68·58	1·1289
35	7·16	101·8	1·5273
40	8·21	140·1	1·9548
45	9·22	183·8	2.4007
50	10·40	232·8	2·8607
55	11·81	288·3	3·3313
60	14·26	352·3	3·8139
61·5	15·40	374·6	3·9612
Umwandlungswärme = 151·2 cal.			
61·5	12·03	525·8	3·9612
65	12·24	568·2	4·4397
68·2	12·43	607·7	4·8638
Schmelzwärme = 201·5 cal.			
68·2	14·27	809·2	4·8638
70	14·32	834·9	5·1737
75	14·50	906·9	6.0014
80	14·68	979·9	6·7877
82	14·75	1009·3	7·0909

[1]) CLUSIUS, Z. physikal. Chem. (B) 3, 41. 1929.

dem früheren Wert von 224·1 cal einer Entropieabnahme um 0·332 Einheiten entspricht. Doch liefert zufällig die mit der oben angegebenen Grenzfrequenz statt mit dem früheren Θ-Wert 90 vorgenommene Extrapolation eine Entropiezunahme von 0·361 Einheiten, so dass fast Kompensation eintritt.

Um die Abweichung des Dampfes vom idealen Gaszustand zu berücksichtigen, wurden die in der Arbeit von EUCKEN, KARWAT und FRIED[1]) unter Zugrundelegung der DANIEL-BERTHELOTschen Zustandsgleichung diskutierten Korrektionsglieder eingeführt, die auf der rechten Seite der voranstehenden Gleichung zuzufügen sind. Man erhält für diese Korrektionen folgende Beziehungen, wobei den einzelnen Buchstaben dieselbe Bedeutung wie in der eben angezogenen Arbeit zukommt.

$$\alpha = \frac{\bar{L} \cdot A' \cdot C \cdot T^{x-n-2}}{4{\cdot}573\,(x-n-2)} = 7{\cdot}78 \cdot 10^{-14} \cdot T^6$$

$$\beta = -\frac{\bar{L} \cdot C \cdot A'\,(n+1)\,T^{x-n-2}}{4{\cdot}573\,(x-n-1)\,(x-n-2)} = -3{\cdot}33 \cdot 10^{-14} \cdot T^6$$

$$\gamma = \frac{C \cdot A' \cdot n\,(n+1)}{2{\cdot}3026\,(x-n)\,(x-n-1)}\,T^{x-n-1} = 6{\cdot}68 \cdot 10^{-17} \cdot T^7$$

$$\bar{L} = 1480;\; C = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-20};\; A' = 2 \cdot 10^4;\; x = 10{\cdot}0;\; n = 2.$$

Die Berechnung von L_0 und j_p geschah unter Verwendung der Dampfdruckwerte für die Flüssigkeit nach dem kürzlich angegebenen Schema[2]), das die gesuchten Grössen mit bestmöglicher Annäherung nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert. Wir erhielten auf diesem Wege folgende Ergebnisse:

$$L_0 = 1904{\cdot}6 \text{ cal}$$

$$j_{p\,\mathrm{mm}\,Hg} = +2{\cdot}815_{22}$$

$$j_{p\,\mathrm{Atm}} = +2{\cdot}815 - \log 760 = -0{\cdot}06_6.$$

Setzt man diese Werte in die exakte Gleichung ein, so ergeben sich für die verschiedenen Messtemperaturen berechnete log p-Werte, denen in Tabelle 4 die beobachteten gegenübergestellt sind. Die Abweichungen beider Reihen lassen einen systematischen Gang nicht erkennen und entsprechen im Mittel einer Temperaturdifferenz von 0·03°; infolge der bei der Durchrechnung nötigen Abrundungen ergibt die Summe der Abweichungen nicht genau Null.

---

[1]) EUCKEN, KARWAT und FRIED, Z. Physik **29**, 1. 1924. Siehe auch Handbuch der Physik 8, Teil 1, S. 561 ff. 1929. [2]) CLUSIUS, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 1. 1929.

Tabelle 4.

T abs.	$\log p$ beob.	$\log p$ ber.	$\Delta \log p$ (ber. — beob.)
69·735	2·18139	2·17912	— 0·00227
70·801	2·25069	2·25326	+ 0·00257
71·457	2·29656	2·29753	+ 0·00097
72·338	2·35851	2·35537	— 0·00314
73·350	2·42210	2·42008	— 0·00202
73·409	2·42359	2·42377	+ 0·00018
73·999	2·45851	2·46035	+ 0·00184
74·690	2·49856	2·50243	+ 0·00383
74·719	2·50375	2·50436	+ 0·00061
74·778	2·50709	2·50792	+ 0·00083
75·558	2·55206	2·55425	+ 0·00219
75·631	2·55847	2·55856	+ 0·00009
76·004	2·57973	2·58029	+ 0·00056
76·325	2·59869	2·59880	+ 0·00011
76·449	2·61048	2·60594	— 0·00454
76·574	2·61149	2·61306	+ 0·00157
77·497	2·66730	2·66497	— 0·00233
77·499	2·66737	2·66508	— 0·00229
78·265	2·70809	2·70706	— 0·00103
78·828	2·73740	2·73741	+ 0·00001
79·696	2·78294	2·78310	+ 0·00016
79·967	2·79531	2·79758	+ 0·00227

$$\sum \Delta \log p = + 0{\cdot}00021$$

Die normale Siedetemperatur des Kohlenoxyds ergibt sich ebenfalls aus der exakten Gleichung, wenn man die rechte Seite = 0 setzt. In der nachstehenden Zusammenstellung sind die Temperaturwerte für den Siedepunkt angegeben, die die verschiedenen Autoren veröffentlicht haben:

Olszewski[1]) . . . . 83°
Baly und Donnan . . . . 81·8°
v. Winning (korrigiert nach Holst) . 81·66°
Clusius und Teske . . . . 81·62°.

Leider liegen von Kohlenoxyd keine exakten Messungen der Verdampfungswärme vor, mit deren Hilfe man den von uns ermittelten L_0-Wert direkt prüfen könnte. Nur Eucken[2]) hat gelegentlich der Messungen von spezifischen Wärmen einige Werte für die Verdampfungswärme erhalten, die man zum Vergleich heranziehen kann. Da bei der Euckenschen Versuchsanordnung das Dampfableitungsrohr

[1]) Olszewski, C. r. **99**, 706. 1884. [2]) Eucken, Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 4. 1916.

eng war, wurde die Flüssigkeit überhitzt, so dass die Verdampfungswärme zu klein ausfiel. Doch lässt sich die Grösse dieser Diskrepanz zu etwa 2% angeben, da mit derselben Apparatur Messungen an anderen Gasen ausgeführt wurden, deren Verdampfungswärmen gut bekannt sind. Die Verdampfungswärme L_{T_s} bei der Temperatur T_s ist:

$$L_{T_s} = L_0 + C_{p_0} \cdot T_s - \int_0^{T_s} C_{p_{\text{fest}}}\, dT + \beta',$$

wenn die Molwärme des Dampfes temperaturunabhängig ist. Das Glied β' [1]) berücksichtigt die Abweichung vom idealen Gaszustand und ist von der Form

$$\beta' = -\frac{(n+1) \cdot \bar{L} \cdot A' \cdot C \cdot T^{x-n-1}}{x-n-1} = -9{\cdot}14 \cdot 10^{-13} \cdot T^7.$$

Unter Benutzung dieser Beziehungen finden wir für den Siedepunkt des Kohlenoxyds

$$L_{T_s} = 1905 + 567 - 1004 - 22 = 1446 \text{ cal.}$$

Dieser Wert ist um 2·4% grösser, als der von EUCKEN erhaltene 1414 cal, wie es auch erwartet werden musste.

Der von uns für die Dampfdruckkonstante j_p ermittelte Wert — 0·066 hat sich gegenüber dem von EUCKEN und seinen Mitarbeitern berechneten — 0·05 ± 0·08 nur unwesentlich verschoben. Wir halten unseren Wert auf etwa ± 0·05 Einheiten für richtig. Aus der erweiterten SACKUR-TETRODEschen Gleichung folgt für den theoretischen Wert

$$j_k = -1{\cdot}58_7 + \frac{3}{2}\log M + 38{\cdot}40 + \log J + \log g - \log s;$$

in dieser Gleichung, die ausser den Zahlenfaktoren noch das Molekulargewicht M und das molekulare Trägheitsmoment J enthält, fallen die beiden letzten Glieder fort, da sowohl das Quantengewicht g als auch die Symmetriezahl s den Wert 1 haben. Benutzt man für das Trägheitsmoment den von BARKER [2]) angegebenen Wert $J = 14{\cdot}9 \cdot 10^{-40}$ CGS, so erhält man:

$$j_k = -1{\cdot}587 + 2{\cdot}171 + 38{\cdot}40 + 1{\cdot}173 - 40 + 0 - 0$$
$$j_k = +0{\cdot}157.$$

---

[1]) Über dessen Ableitung siehe MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik 3, 1. S. 502. [2]) BARKER, Astrophys. Journal **55**, 391. 1922.

Der Unterschied zwischen j_p und j_k dürfte mit Sicherheit ausserhalb der Versuchsfehler liegen und kann zur Zeit noch nicht befriedigend gedeutet werden. Während bei Stickstoff völlige Übereinstimmung zwischen j_p und j_k besteht, zeigt sich durch das Auftreten einer Differenz dieser beiden Grössen beim Kohlenoxyd zwischen beiden Gasen ein qualitativer Unterschied. Dieses Ergebnis ist vor allem deswegen interessant, weil Kohlenoxyd und Stickstoff in weitgehendem Masse mit ihren übrigen physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, innere Reibung, Zahl der Modifikationen im festen Zustand, Wirkungsquerschnitt gegen langsame Elektronen, Dichte) übereinstimmen[1]).

Eine Erklärungsmöglichkeit wäre das Auftreten eines Umwandlungspunktes im Kondensat unterhalb von 10° abs. Schiebt man die vorliegende Unstimmigkeit auf einen solchen Effekt des Bodenkörpers, so beträgt die zur Erklärung der Diskrepanz nötige Entropiezunahme

$$\Delta S_{\text{fest}} = 4{\cdot}573\,(j_k - j_p) = 1{\cdot}06.$$

Freilich ist eine Umwandlung, die z. B. bei 5° abs. mit einer Wärmetönung von 5 cal verlaufen müsste, recht unwahrscheinlich, zumal bei 10° abs. die spezifische Wärme bis auf 0·85 cal abgeklungen ist und alle bisher bekannten Umwandlungen oberhalb eines Wertes von 4 cal für die Molwärme eintreten.

Will man aber das Vorhandensein eines solchen Umwandlungspunktes nicht in Abrede stellen, so muss man zumindest die bei 10° abs. vorliegende Form des Kondensats trotz ihrer sicherlich kristallinen Beschaffenheit als „eingefrorene Phase" bezeichnen, wenn sie bei einer Abkühlung bis zum absoluten Nullpunkt ihren Energieinhalt nur durch das Absterben von Oszillationen und nicht durch eine Änderung in der Anordnung ihrer Einzelbestandteile verliert. Um dies klar zu machen, wollen wir den Verlauf der spezifischen Wärme von festem Stickstoff betrachten, der bei 35° abs. eine Umwandlung mit einer Wärmetönung von 52 cal besitzt. Falls wir nun von der Existenz der unterhalb der Umwandlungstemperatur stabilen Modifikation nichts wüssten, wäre es leicht möglich, die spezifische Wärme über den relativ grossen Temperaturbereich zwanglos in so verschiedener Weise

[1]) Es sei jedoch hier darauf hingewiesen, dass den in den N_2 und CO-Spektren auftretenden Analogien nach einer neueren Untersuchung von Herzberg, Z. Physik 57, 601. 1929, nicht die tiefgehende Bedeutung zukommt, wie man ursprünglich glaubte.

zu extrapolieren, dass die auf diese Art bis 40° abs. festgelegte Entropie zwischen 10 und 12 Einheiten zu liegen käme; d. h. eine Entscheidung wäre nicht möglich, ob die betrachtete Phase des Stickstoffs sich im NERNSTschen Zustand befindet oder nicht. Beim Kohlenoxyd kann man aber jedenfalls behaupten, dass die bei 10° abs. vorliegende Modifikation nicht einen NERNSTschen Zustand darstellt; die oben angegebene Entropiedifferenz, die in unserem Falle mit einer endlichen Nullpunktsentropie identisch würde, kann nicht durch die Art der Extrapolation der Molwärme zum Verschwinden gebracht werden. Die spezifische Wärme des Kondensats ist nämlich in diesem Falle bis zu so tiefen Temperaturen verfolgt, dass eine Berechnung des letzten Kurvenstückes mit einer quadratischen oder gar linearen Funktion, statt mit dem DEBYEschen T^3-Gesetz zur Beseitigung der Diskrepanz nicht ausreicht. Nimmt man als Extrem den sehr unwahrscheinlichen Verlauf an, dass die spezifische Wärme unterhalb von 10° proportional T abfiele, so würde dadurch erst eine Entropievermehrung um 0·55 eintreten, da dann eine Entropie von 0·85 gegenüber 0·30 Einheiten nach dem T^3-Gesetz resultiert. Demnach ist es nicht möglich, ohne weitere Annahmen nur durch einen anderen Abfall des Wärmeinhalts die angegebene Diskrepanz zum Verschwinden zu bringen.

Indem wir die Frage einer Umwandlung natürlich offen lassen, wollen wir als Deutungsmöglichkeit unseres Befunds auf die verschiedenen Fälle verweisen, die SCHOTTKY[1]) ausführlicher diskutiert hat. Wenn man auch unseres Erachtens eine exakte Erklärung für die Ursache des Unterschiedes zwischen j_p und j_k gegenwärtig noch nicht geben kann, so scheint es doch immerhin möglich, einen Ausweg aus der vorliegenden Schwierigkeit auf einem der Wege zu finden, die von dem genannten Autor auf Seite 247 ff. seines Buches erwähnt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur zur Herstellung von Dampfdruckthermometern und deren Füllung mit reinem Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd beschrieben. Die Dampfdruckmessungen am Kohlenoxyd werden durch Vergleich mit dem Stickstoff- und Sauerstoffthermometer in einem Metallblockthermostaten durchgeführt.

2. Die Messungsergebnisse werden mitgeteilt und zur Berechnung der Verdampfungswärme L_0 und der Dampfdruckkonstante j_p ver-

[1]) SCHOTTKY, Thermodynamik. Verlag von J. Springer 1929.

wendet. Die Werte für den Energieinhalt und die freie Energie des Kondensats werden neu berechnet und tabelliert.

3. Es ergibt sich L_0 zu 1904·6 cal und j_p zu — 0·066 ± 0·05. Aus der erweiterten SACKUR-TETRODEschen Gleichung folgt dagegen $j_k = +0{\cdot}157$, ein Wert, der mit dem thermodynamisch errechneten nicht in Einklang zu bringen ist; verschiedene Deutungsmöglichkeiten der Diskrepanz werden erörtert.

Zum Schluss möchten wir unseren besten Dank Herrn Prof. A. EUCKEN für sein grosses Interesse an dem Ergebnis dieser Untersuchung abstatten. Ebenso sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu vielem Dank verpflichtet, da sie diese Arbeit in jeder Weise unterstützt hat.

Breslau, Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule.

Die Messung einiger Dipolmomente organischer Moleküle in benzolischer Lösung.

Von

O. Hassel und **E. Næshagen.**

(Eingegangen am 21. 10. 29.)

Dibenzylketon zeigt nach der Methode der verdünnten Lösungen untersucht ein Dipolmoment von $2\cdot65\cdot10^{-18}$, n-Butyraldehyd ein solches von $2\cdot46\cdot10^{-18}$. Beides scheint in der Tat die Auffassung zu stützen, dass eine Beeinflussung der CO-Gruppe durch Phenyl allgemein stattfindet. Paraldehyd hat ein elektrisches Moment von $1\cdot9\cdot10^{-18}$. Es wurden noch folgende Momente $\mu\cdot10^{-18}$ gemessen: Benzoin 3·46, Benzil 3·71, Hydrochinondimethyläther 1·74, Mononitrohydrochinondimethyläther 4·56.

Wir berichteten in einer früheren Mitteilung[1]) unter anderem über die Messung der elektrischen Momente einiger Ketone. In der Zwischenzeit sind Messungen abgeschlossen worden, die sich auf weitere Ketone und ketonartige Körper ausdehnen, deren Veröffentlichung deshalb in Zusammenhang mit der ersten Arbeit ein gewisses Interesse haben dürften. Wir benutzen gern gleichzeitig die Gelegenheit, einige andere Messungen von Dipolmomenten zu publizieren.

Die Apparatur war, abgesehen davon, dass bei den meisten Messungen mit einem neu gebauten Flüssigkeitskondensator gearbeitet wurde, die in der vorigen Arbeit beschriebene. Der neue Kondensator hatte eine etwas höhere Luftkapazität als der alte, nämlich etwas über 150 cm. Die Platten aus vergoldetem Messing standen senkrecht und waren mit der Glasküvette wie auch untereinander sehr fest verbunden, so dass eine Verschiebung ausgeschlossen war. Die Eichung des neuen Kondensators geschah wie früher mittels der Werte Höjendahls für Lösungen von Chlorbenzol und p-Chlornitrobenzol in Benzol. Als Messkondensator diente der früher benutzte. Die (gerade) Eichkurve wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und schloss sich allen gemessenen Punkten ausserordentlich gut an. Der Vorteil des neuen Flüssigkeitskondensators, grössere Messgenauigkeit, wurde natürlich bei der Anwendung des alten Messkondensators durch Einschränkung des Messbereichs (der sich nunmehr von ε 2·24 bis etwa 2·65 erstreckte) teilweise aufgehoben. Der Unterschied des

[1]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Chem. (B) 4, 217. 1929.

Brechungsexponenten Benzol—Lösung wurde mit einem Refraktometer nach PULFRICH (Neukonstruktion von Zeiss) direkt gemessen. Es geht übrigens aus der Tabelle (Hydrochinondimethyläther) deutlich hervor, dass die Messungen mit den beiden Flüssigkeitskondensatoren ohne weiteres zu vergleichen sind. Wo nichts angegeben ist, sind die Messungen mit dem neuen Kondensator ausgeführt worden. Es ergab sich aus der Eichkurve, dass der Unterschied in ε pro Skalenteil des Messkondensators 0·001735 betrug. Alle Messungen wurden in unmittelbarer Nähe von 18° C ausgeführt und auf diese Temperatur umgerechnet, was meistens ganz minimale Korrektionen ergab.

Wir wollten vor allem die Wirkung der Phenylgruppe auf das Dipolmoment der Ketone näher untersuchen. Die Zunahme des μ in der Reihenfolge Aceton—Acetophenon—Benzophenon, die wir für eine reelle halten, soll nach J. ESTERMANN[1]), der schon vor uns das Benzophenon gemessen hat, nur eine scheinbare sein. Dieser Forscher findet nämlich aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante benzolischer Benzophenonlösungen einen bedeutend kleineren Wert (2·50) für das Moment des Benzophenons als er selbst und auch wir aus der Messung der Dielektrizitätskonstante der Lösungen bei Zimmertemperatur und Ermittlung der Elektronenpolarisation durch Extrapolation auf Ultrarot abgeleitet haben ($\mu = 3·0$ bzs. 3·13). Falls man zugibt, dass das aus dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante berechnete Moment auf 10% richtig sein wird, muss man mit ESTERMANN annehmen, dass der durch die andere Methode gefundene Wert deshalb zu hoch ausgefallen ist, weil die Atompolarisation beim Benzophenon besonders ins Gewicht fällt, eventuelle Eigenfrequenzen im Ultrarot vereiteln dabei die richtige Extrapolation des Unterschieds der Brechungsexponenten. Die Tatsache, dass wir für Acetophenon einen nicht viel kleineren Wert als für Benzophenon fanden, lässt darauf schliessen, dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen. Ohne zu der Frage Stellung zu nehmen, ob die für die beiden erwähnten Ketone gefundenen Werte tatsächlich als eine Erhöhung der Orientierungspolarisation zu deuten sind, fanden wir es interessant, ein Keton zu untersuchen, welches zwei Phenylgruppen enthält, die jedoch nicht in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe stehen, um einen eventuellen Effekt in diesem Falle bzw. ein Ausbleiben desselben fest-

[1]) J. ESTERMANN, Z. physikal. Chem. (B) 1, 161. 1928. Leider haben wir in unserer vorigen Arbeit die Messungen ESTERMANNS an Benzophenon übersehen.

zustellen. Wir wählten hierzu das Dibenzylketon $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$, welches in grosser Reinheit dargestellt wurde und nach der Methode der verdünnten Lösungen den Wert $\mu = 2{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$ ergab, ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für die aliphatischen Ketone im Mittel gefundenen Wert $2{\cdot}73 \cdot 10^{-18}$ übereinstimmt. Es scheint somit die durch eine Phenylgruppe ausgeübte Wirkung an der Nachbarstellung derselben zur Carbonylgruppe gebunden zu sein. Wir beabsichtigen noch weitere Fälle, wo bei Ketonen Phenylgruppen in Nachbarstellung zur Ketongruppe stehen, zu untersuchen.

Als Beispiel eines Diketons wurde Benzil $C_6H_5COCOC_6H_5$ untersucht. Es ist zwar nicht leicht, sich eine Vorstellung darüber zu bilden, wie das Dipolmoment des Benzils sich aus den Teilmomenten der beiden Benzoylgruppen zusammensetzt. Machen wir die allerdings ziemlich kühne Annahme, dass diese Gruppen beide ihr Teilmoment von 2·97 beibehalten, und dass die beiden Vektoren auf der mittleren C—C-Bindung senkrecht stehen, welche freie Drehbarkeit der beiden C_6H_5CO-Gruppen gegeneinander gestattet, und dass schliesslich alle hiermit verträglichen gegenseitigen Lagen der beiden C_6H_5CO-Gruppen gleichwahrscheinlich seien, so berechnet sich das mittlere Moment des Moleküls zu $2{\cdot}97 \cdot \frac{4}{\pi} \cdot 10^{-18} = 3{\cdot}78 \cdot 10^{-18}$, während $3{\cdot}71 \cdot 10^{-18}$ gefunden wurde. Obwohl diese vollständige Übereinstimmung natürlich nur ein Zufall sein wird, so erscheint es jedenfalls als durchaus plausibel, dass beim Benzoin $C_6H_5COCHOHC_6H_5$, wo die Gruppe C_6H_5CO— mit der Gruppe C_6H_5CHOH— kombiniert ist, das Gesamtmoment kleiner herauskommt ($\mu = 3{\cdot}46 \cdot 10^{-18}$) als beim Benzoin. Während nämlich das Moment der Benzoylgruppe rund 3·0 ist, müssen wir der Gruppe C_6H_5CHOH— einen Wert von etwa 1·8 zuschreiben.

Das in der Literatur vorhandene Material lässt nicht mit Sicherheit erkennen, inwieweit das Moment der rein aliphatischen Aldehyde eine konstante Grösse ist, und ob diese Grösse mit dem Moment des Benzaldehyds identisch ist. Für Benzaldehyd hat J. W. WILLIAMS[1]) den Wert $2{\cdot}75 \cdot 10^{-18}$ gefunden, während K. HÖJENDAHL[2]) aus den POHRTschen Daten für Acetaldehyddampf den Wert $2{\cdot}72 \cdot 10^{-18}$ ableitet. Wenn es aber darauf ankommt, die verhältnismässig kleinen Effekte, die eventuell bei der Substitution von Alkyl durch Phenyl auftreten

[1]) J. W. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. 50, 2350. 1928. [2]) K. HÖJENDAHL, Diss., Kopenhagen 1928.

können, zu untersuchen, kann man aus diesen Zahlen nichts schliessen, da sie nicht direkt vergleichbar sind. Da wir in mehreren Fällen Gelegenheit hatten, uns davon zu überzeugen, dass die von uns nach der Methode der verdünnten Lösungen bestimmten Momente ohne weiteres mit den von WILLIAMS gemessenen zu vergleichen sind, haben wir uns vorläufig damit begnügt, das Moment eines rein aliphatischen Aldehyds, nämlich des normalen Butyraldehyds $CH_3CH_2CH_2CHO$ zu bestimmen. Der gefundene Wert $(2{\cdot}46 \cdot 10^{-18})$ spricht in der Tat dafür, dass ein Effekt in der erwarteten Richtung vorhanden ist.

Dem Paraldehyd wird bekanntlich oft die Strukturformel:

$CH—CH_3$

$O \quad O$

$CH_3—CH \quad CHCH_3$

O

zugeteilt. Falls die C- und O-Atome des 6-Ringes alle in einer Ebene liegen, ist bei diesem Bau des Moleküls ein sehr kleines oder gar kein elektrisches Moment zu erwarten. Da der „natürliche“ Winkel der beiden Sauerstoffvalenzen nicht sehr verschieden von 120° ist, so wäre ein ebener Bau des Ringes von vornherein gar nicht unwahrscheinlich. Das gefundene Moment $(1{\cdot}9 \cdot 10^{-18})$ ist aber so gross, dass entweder eine beträchtliche Abweichung von diesem Bau des Ringes oder aber eine andere Strukturformel als die oben angegebene anzunehmen ist.

Eine der interessantesten Beobachtungen über Dipolmomente organischer Moleküle in der letzten Zeit war die von WEISSBERGER und WILLIAMS[1]) beim Diäthyläther des Hydrochinons:

$C_2H_5O \langle \quad \rangle OC_2H_5$

Die Autoren fanden hier ein Moment von der Grösse $1{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ und erklärten dies dadurch, dass die C_2H_5O-Gruppen wegen der Winkelstellung der beiden Sauerstoffvalenzen nicht in der Ebene des Benzolringes liegen. Von O. WERNER[2]) wurde dieser Wert des Dipol-

[1]) A. WEISSBERGER und J. WILLIAMS, Z. physikal. Chem. (B) 3, 367. 1929.
[2]) O. WERNER, Z. physikal. Chem. (B) 4, 371. 1929. Anmerkung bei der Korrektur: Für p-Chinon ist $\mu = 0$ zu erwarten und von uns tatsächlich gefunden worden.

moments bei gewöhnlicher Temperatur bestätigt und ferner gezeigt, dass bei steigender Temperatur das Dipolmoment deutlich zunimmt, was wohl sicher eine Folge davon ist, dass das Molekül „biegsam" ist. Es ist leicht einzusehen, dass in einem solchen Falle aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante keine Bestimmung des Dipolmoments erfolgen kann, dass aber ein bei konstanter Temperatur ermitteltes Dipolmoment eine definierte physikalische Bedeutung hat. Wir hatten schon vor dem Erscheinen der WERNERschen Arbeit sowohl den Diäthyläther wie den Dimethyläther des Hydrochinons untersucht und die fast identischen Werte für die Dipolmomente bei 18° C von 1·77 bzw. $1{\cdot}74 \cdot 10^{-18}$ gefunden. Wir untersuchten nun auch das Mononitroderivat des Hydrochinondimethyläthers und bekamen für das Moment desselben den Wert $4{\cdot}56 \cdot 10^{-18}$. Da das Dipolmoment der Nitrogruppe als in der Ringebene liegend betrachtet werden kann und $\mu = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-18}$ entspricht, während das resultierende Moment der beiden OC_2H_5-Gruppen mit $10^{18}\,\mu = 1{\cdot}7$ senkrecht auf der Ringebene steht, würde man ein Moment der Mononitroverbindung von etwa $\sqrt{3{\cdot}9^2 + 1{\cdot}7^2} = 4{\cdot}3$ erwarten, gefunden wurde 4·56.

Die verwendeten Präparate wurden alle sehr sorgfältig auf Reinheit geprüft. Das verwendete Benzol durch Kontrolle des Siedepunkts und durch Nachprüfung der Ausgangsstellung des Messkondensators bei jeder Messung. Das Dibenzylketon wurde aus dem *Ca*-Salz der Phenylessigsäure durch trockene Destillation gewonnen. Es wurde teilweise nur durch Umkristallisieren, teilweise auch durch fraktionierte Destillation im Vakuum und dann durch Kristallisation aus Äther gereinigt. Beide Präparate gaben übereinstimmende Messergebnisse. Der erreichte Schmelzpunkt (35·3° C) ist ein wenig höher, als der höchste in der Literatur angegebene Wert (35·0° C). Es ist interessant, dass das Kristallisieren des Ketons (nicht der Bisulfitverbindung) in Gegenwart von Natriumbisulfit viel leichter erfolgt als in dessen Abwesenheit, wie es übrigens schon von A. POPOW[1]) angegeben worden ist. Das Benzoin und der Dimethyläther des Hydrochinons sowie das Nitroderivat desselben stellten wir selbst aus garantiert reinem Ausgangsmaterial dar, die übrigen Präparate waren garantiert reine Präparate bekannter Firmen, die nicht zur Messung gelangten, bevor Schmelzpunkte bzw. Siedepunkte ganz einwandfrei

[1]) A. POPOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 650. 1873.

waren. Das n-Butyraldehyd wurde in die Bisulfitverbindung übergeführt, diese umkristallisiert und das Aldehyd wieder freigemacht, getrocknet und rektifiziert. Wir möchten noch bemerken, dass die gemessenen Lösungen von Benzoin jedenfalls teilweise übersättigt waren. Sie hielten sich aber so gut, dass sie sogar im Refraktometer untersucht werden konnten, ohne zu kristallisieren.

Die Darstellung nach dem Schmelzpunkte identifizierbarer Dinitroderivate des Hydrochinondimethyläthers gelang uns zunächst nicht, sowie dies gelingt, sollen auch diese zur Messung kommen.

Die Messresultate sind genau wie es in der vorigen Mitteilung geschah, in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Normalität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
1. Dibenzylketon $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$. Schmelzpunkt 35·3° C.					
0·1368	0·132	2·373	0·3140	0·0010	149·1
0·1730	0·167	2·408	0·3194	0·0010	149·1
0·2403	0·238	2·479	0·3302	0·0017	149·3
$P^{\infty}_{A+O} = 149·1$. $\mu = 2·65 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					
2. Benzil $C_6H_5COCOC_6H_5$. Schmelzpunkt 95·0° C.					
0·07828	0·143	2·384	0·3157	0·0007	286·2
0·1125	0·211	2·452	0·3261	0·0011	288·0
0·1258	0·238	2·479	0·3302	0·0012	289·3
0·1531	0·290	2·531	0·3379	0·0015	286·1
0·1657	0·311	2·552	0·3409	0·0016	281·8
$P^{\infty}_{A+O} = 292·5$. $\mu = 3·71 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					
3. Benzoin $C_6H_5COCHOHC_6H_5$. Schmelzpunkt 134·0° C.					
0·07632	0·122	2·363	0·3124	0·0007	250·6
0·09701	0·154	2·395	0·3174	0·0009	246·4
0·1231	0·197	2·438	0·3240	0·0011	246·1
0·1474	0·233	2·474	0·3295	0·0013	241·5
0·1619	0·262	2·503	0·3338	0·0014	245·8
0·2024	0·325	2·566	0·3430	0·0017	240·6
$P^{\infty}_{A+O} = 254·5$. $\mu = 3·46 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					
4. n-Butyraldehyd $CH_3CH_2CH_2CHO$. Siedepunkt 73·5° C.					
0·1353	0·109	2·350	0·3103	0·0006	126·4
0·2837	0·236	2·477	0·3298	0·0015	125·8
0·3779	0·309	2·550	0·3407	0·0017	122·8
$P^{\infty}_{A+O} = 128·0$. $\mu = 2·46 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit					

Normalität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
5. Paraldehyd $(CH_3CHO)_3$. Siedepunkt 124° C[1].					
0·0818	0·041	2·282	0·3994	0·0004	77·0
0·1900	0·096	2·337	0·3083	0·0013	75·9
0·2445	0·124	2·365	0·3107	0·0016	75·8
$P^{\infty}_{A+O} = 78·0$. $\mu = 1·92 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					
6. Hydrochinondimethyläther $CH_3OC_6H_4OCH_3$. Schmelzpunkt 56·0° C. a) Mit dem alten Kondensator gemessen:					
0·2844	0·110	2·351	0·3105	0	63·03
0·4870	0·186	2·427	0·3223	0·0004	60·16
0·6822	0·261	2·502	0·3336	0·0007	59·07
0·8673	0·349	2·590	0·3464	0·0010	60·90
$P^{\infty}_{A+O} = 63·2$. $\mu = 1·73 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					
b) Mit dem neuen Kondensator gemessen:					
0·1997	0·080	2·321	0·3057	0·0003	64·1
0·3602	0·143	2·384	0·3157	0·0006	62·5
0·5493	0·225	2·466	0·3283	0·0009	63·4
0·8199	0·335	2·576	0·3444	0·0014	61·5
$P^{\infty}_{A+O} = 64·6$. $\mu = 1·74 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					
7. Hydrochinondiäthyläther $C_2H_5OC_6H_4OC_2H_5$. Schmelzpunkt 71·8° C.					
0·1291	0·0521	2·293	0·3012	0·0001	65·8
0·1490	0·0616	2·303	0·3028	0·0001	67·8
0·4113	0·167	2·408	0·3194	0·0001	64·9
$P^{\infty}_{A+O} = 66·4$. $\mu = 1·77 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					
8. Mononitrohydrochinondimethyläther $H_3CO\langle\ \rangle OCH_3$, NO_2. Schmelzpunkt 72·0° C.					
0·0490	0·1310	2·372	0·3138	0·0002	428·6
0·07579	0·206	2·447	0·3254	0·0003	428·8
0·1507	0·4147	2·656	0·3557	0·0007	414·1
0·1527	0·420	2·661	0·3564	0·0007	413·2
$P^{\infty}_{A+O} = 439·0$. $\mu = 4·56 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheit.					

[1]) Dasselbe Präparat wurde von Herrn A. H. Uhl in Toluollösung gemessen. Er fand $\mu = 1·8 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Diese Bestimmung bildet einen Teil einer systematischen Untersuchung über die Verwendbarkeit von Dipolflüssigkeiten als Lösungsmittel bei der Bestimmung von Dipolmomenten.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
Oktober 1929.

Vorläufige Mitteilung.

Das Wurzelgesetz der inneren Reibung starker Elektrolyte.

Von

H. Falkenhagen und M. Dole.

(Eingegangen am 28. 8. 29.)

Das Bild der Ionenwolke, welche nach Debye für die neuere Theorie elektrolytischer Lösungen charakteristisch ist, gestattet es, eine merkwürdige gemäss einem Wurzelgesetz verlaufende Abhängigkeit des Koeffizienten der inneren Reibung von der Konzentration zu erklären. Es ist zunächst der einfache Fall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit behandelt.

Wie demnächst[1]) ausführlich gezeigt werden soll, gestattet es das Bild der Ionenwolke, die für die neuere elektrostatische Elektrolyttheorie charakteristisch ist[2]), die Abhängigkeit des Koeffizienten der inneren Reibung starker Elektrolyte von der Konzentration zu erklären. Wir wollen an dieser Stelle nur ganz kurz das bisherige Ergebnis der Rechnungen wiedergeben.

Jones und Dole[3]) zeigten kürzlich experimentell, dass die relative innere Reibung $\frac{\eta_\mu}{\eta_0}$ sehr verdünnter Lösungen mit der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional ist [η_μ = Koeffizient der inneren Reibung bei der Äquivalentkonzentration μ (in Äquivalent pro Liter Lösung); η_0 = Koeffizient der inneren Reibung für $\mu = 0$]. Aus den Messungen von K. Schneider[4]) an $KClO_3$ ergibt sich, dass, trotzdem in konzentrierten Lösungen eine Verminderung der inneren Reibung gegenüber der für reines Wasser auftritt, in sehr verdünnten Lösungen der Koeffizient der inneren Reibung gemäss dem Quadratwurzelgesetz anwächst. In nachstehender Tabelle sind die A-Werte für einige Elektrolyte nach neueren Messungen wiedergegeben. Dabei ist gesetzt:

$$\eta_\mu = \eta_0(1 + A\sqrt{\mu}).$$

1) Siehe die demnächst in der Physikal. Ztschr. erscheinende Publikation. 2) Literatur siehe bei H. Falkenhagen, Physikal. Ztschr. **30**, 163. 1929. 3) J. Jones und M. Dole, in J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950. 1929. 4) K. Schneider, Diss., Rostock 1910.

In der demnächst ausführlich erscheinenden Notiz ist zunächst, um das Wesentliche der theoretischen Deutung des Effekts besser zu erfassen, der Fall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit behandelt. Es ist beabsichtigt, in einer weiteren Veröffentlichung auch den allgemeinen Fall zu diskutieren.

Tabelle.

Elektrolyt	Typus	Temperatur in Grad C	A
$LiNO_3$ . . .	1-1-wertig	18	0·0082
$LiJO_3$	1-1- „	18	0·0108
KJ	1-1- „	18	0·0029
KNO_3 . . .	1-1- „	18	0·0008
$CsNO_3$ . . .	1-1- „	18	0·0103
$CsNO_3$ . . .	1-1- „	0	0·0149
$BaCl_2$	1-2- „	25	0·0142

In einer vollkommen dissoziierten Lösung ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich in der Umgebung eines Ions die entgegengesetzt geladenen Ionen befinden grösser, als die für die Ionen gleicher Ladung; es überwiegen folglich im zeitlichen Mittel in der Umgebung eines positiven Ions stets die negativen; diese Eigenheit starker Elektrolyte lässt sich bekanntlich mittels des Bildes der Ionenatmosphäre beschreiben. Um nun den Koeffizienten der inneren Reibung zu berechnen, nimmt man jetzt im Elektrolyten ein lineares Geschwindigkeitsgefälle an. Wie sofort anschaulich zu sehen ist, ist die Folge davon, dass die Ionenatmosphäre verdrückt wird, da manche Teile der Wolke mit einer grösseren Geschwindigkeit wandern, während andere hingegen eine geringere Geschwindigkeit haben. Die Elektrizitätsdichte der Ionenwolke wird in der Weise abgeändert, dass als Folge eine Kraftwirkung auftritt. Es ist nun leicht, die Kraftübertragung, welche von den rascher eilenden Ionen durch 1 cm², das senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit gelegen ist, auf die langsameren Ionen ausgeübt wird, zu berechnen. Diese Kraftwirkung ist proportional dem Geschwindigkeitgefälle und der Proportionalitätsfaktor ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung. Ist e die elektrische Ladung des Ions, T die absolute Temperatur, D die Dielektrizitätskonstante, u die Beweglichkeit des Ions ($u = \frac{1}{\varrho}$, wenn ϱ die Reibungsgrösse des Ions bedeutet), $\frac{1}{\varkappa}$ die Dicke der Ionenwolke und n die

Zahl der Ionen im Kubikzentimeter, so ergibt sich für den Zusatzkoeffizienten der inneren Reibung

$$\eta_\gamma - \eta_0 = \frac{e^2}{60\,DkTu}\,\frac{1}{\varkappa}\,n.$$

Andererseits ist

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{e}\sqrt{\frac{DkT}{\gamma}}\sqrt{\frac{1000}{8\pi N}}$$

$$n = \frac{N}{1000}\gamma$$

($N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$, γ = molare Konzentration in Mol pro Liter Lösung), folglich wird

$$\eta_\gamma - \eta_0 = \frac{e}{60\sqrt{DkT}u}\sqrt{\frac{N}{8\pi\cdot 1000}}\sqrt{\gamma}\left(\sqrt{\frac{N}{8000\pi}} = 0{\cdot}491\cdot 10^{10}\right)$$

oder

$$\frac{\eta_\gamma}{\eta_0} = 1 + A'\sqrt{\gamma},$$

worin

$$A' = \frac{e}{60\,\eta_0\sqrt{DkT}u}\cdot 0{\cdot}491\cdot 10^{10}$$

ist. Bezieht man alles auf die Äquivalentkonzentration μ, so wird

$$\frac{\eta_\mu}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{\mu},$$

wobei

$$A = \frac{e}{60\,\eta_0\sqrt{DkTz}\cdot u}\cdot 0{\cdot}491\cdot 10^{10}$$

(z = Wertigkeit des Ions) ist. Wählt man etwa als Beispiel KCl in Wasser bei einer Temperatur von 18° C, so kommt, da in diesem Falle $D = 81{\cdot}3$, $T = 291$, $\varrho = 0{\cdot}236\cdot 10^{-8}$, also $u = 4{\cdot}25\cdot 10^{8}$ und $\eta_0 = 0{\cdot}01056$ ist, für $A = 0{\cdot}0046$ heraus. (Dabei ist alles in c. g. s. ausdrückt.) Vergleicht man diesen Wert etwa mit dem, der in der Tabelle für KJ angegeben ist, so sind beide Werte für KJ und KCl von derselben Grössenordnung. Für KJ sind die Ionenbeweglichkeiten nicht genau einander gleich. Sonst hätten wir A für KJ berechnet.

Man sieht jedenfalls, worauf es uns hier ankam, dass die Grössenordnung der A-Koeffizienten richtig getroffen ist und das Wurzelgesetz eine theoretische Deutung erfahren hat. Ein Vergleich mit den Werten der Tabelle auf S. 160 ergibt sofort, dass auch die Temperaturabhängigkeit dem Sinne nach richtig herauskommt. Damit ist die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen in Abhängigkeit

von der Konzentration vermöge der interionischen COULOMBschen Kräfte in ihren wesentlichen Zügen für verdünnte Lösungen richtig gedeutet. Auf den allgemeinen Fall gehen wir in einer folgenden Veröffentlichung näher ein.

Herr DOLE war für kurze Zeit von New York herübergekommen, um über seine experimentellen Resultate zu sprechen. Daraufhin wurde das Problem aufgenommen und in der oben skizzierten Weise im Physikalischen Institut der Universität Leipzig bearbeitet. Herrn Prof. DEBYE möchten wir für seine freundliche Anteilnahme herzlichst danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die dem einen von uns den Aufenthalt in Leipzig ermöglichte, sei an dieser Stelle ergebenst gedankt.
